

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-310416

(43)Date of publication of application : 09.11.1999

(51)Int.Cl.

C01G 53/00
C04B 35/495
H01M 4/02
H01M 4/58
H01M 10/40

(21)Application number : 10-116703

(71)Applicant : CARNEGIE MELLON UNIV

(22)Date of filing : 27.04.1998

(72)Inventor : PRASHANT KUMUTA
MANDEAM A SLIRAM
CHUN-CHI CHAN

(54) CATHODIC SUBSTANCE OF LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a lithium ion secondary battery cathodic substance having a cycling stability, high charging electric voltage resistance and high energy density of a secondary battery having a lithium cathode substance.

SOLUTION: A proper amount of a selected divalent cation is added to a lithiated transition metal oxide having a rhombohedral R-3m crystal structure to allow all or a part of the divalent cation to occupy crystal lattices in the crystal structure of a transition metal atom layer. The lithiated transition metal oxide can be used as the cathodic substance of a lithium ion secondary battery. The substance includes an $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1+y}\text{MyN}_x\text{O}_2(1+X)$ and $\text{Li}_1\text{Ni}_{1-y}\text{MyN}_x\text{O}_p$ without limited to the compounds. Therein, the transition metal is selected from titanium, vanadium, chromium, manganese, cobalt and aluminum. N is the element of the group II in the periodic table, and is selected from magnesium, calcium, strontium, barium and zinc.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is in an atomic layer of a crystalline substance (crystalline material) further including lithium, oxygen, and at least one transition metal. A crystalline substance containing a divalent positive ion which occupies a crystalline lattice which said transition metal atom should mainly occupy (crystalline material).

[Claim 2] The crystalline substance according to claim 1 when said crystalline substance does not exist [said divalent positive ion], wherein it mainly has an R-3-m crystal structure of a single configuration.

[Claim 3] The crystalline substance according to claim 2 said some of lithium being irreversibly removable from said crystal structure.

[Claim 4] The crystalline substance according to claim 3, wherein said divalent positive ion in said transition metal layer promotes an oxidation state of a transition metal ion in a substance.

[Claim 5] The crystalline substance according to claim 3, wherein a ratio in which said divalent positive ion exists is 1 to 25% based on total of an atom in a crystal layer of a substance mainly occupied with a transition metal atom.

[Claim 6] The crystalline substance according to claim 5, wherein said ratio is 3 to 15% of atomic ratio.

[Claim 7] The crystalline substance according to claim 3, wherein said divalent positive ion is ion of an element of one or one or more periodic table II groups.

[Claim 8] The crystalline substance according to claim 7, wherein elements of said periodic table II group are an alkali earth metal element and zinc.

[Claim 9] The crystalline substance according to claim 8, wherein said alkali earth metal elements are magnesium, calcium, strontium, and barium.

[Claim 10] The crystalline substance according to claim 3, wherein said transition metal chooses one or one or more from titanium, vanadium, chromium, manganese, iron, cobalt, and aluminum.

[Claim 11] It has presentation $\text{Li}_{1+x}\text{nickel}_{1-y}\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_p$. During this presentation, M is chosen from titanium, vanadium, chromium, manganese, iron, cobalt, and aluminum, and; N is chosen from magnesium, calcium, strontium, barium, and zinc.;

$0 \leq x \leq z$;

$2(1+z/2) \leq p \leq 2(1+z)$;

When M is cobalt or manganese and $0 \leq y \leq 1$; M is titanium, vanadium, chromium, or iron, a time of $0 \leq y \leq 0.25$; M being aluminum -- $y \leq 0.4$; -- the crystalline substance according to claim 1 characterized by being $0 \leq z \leq 0.1$; when N is magnesium or calcium again and $0 \leq z \leq 0.25$; N is strontium, zinc, or barium.

[Claim 12] Have presentation $\text{Li}_{1+x}\text{nickel}_{1-y}\text{M}_y\text{N}_x\text{O}_{2(1+x)}$, and M during this presentation, It is chosen out of titanium, vanadium, chromium, manganese, iron, cobalt, and aluminum, and; N, When it is chosen out of magnesium, calcium, strontium, barium, and zinc and; M is cobalt or manganese, When $0 \leq y \leq 1$; M is titanium, vanadium, chromium, or iron, a time of $0 \leq y \leq 0.5$; M being aluminum -- $y \leq 0.4$; -- the crystalline substance according to claim 11 characterized by being $0 \leq x \leq 0.1$; when N is magnesium or calcium again and $0 \leq x \leq 0.25$; N is strontium, barium, or zinc.

[Claim 13] It has presentation $\text{Li}_1\text{nickel}_{1-y}\text{M}_y\text{N}_x\text{O}_p$. During this presentation, it is chosen from titanium, vanadium, chromium, manganese, iron, cobalt, and aluminum by M, and N, When it is chosen out of magnesium, calcium, strontium, barium, and zinc and M is cobalt or manganese, When $0 \leq y \leq 1$; M is titanium, vanadium, chromium, or iron, a time of $0 \leq y \leq 0.5$; M being aluminum -- $y \leq 0.4$; when N is magnesium or calcium again, The crystalline substance according to claim 12 characterized by being $0 \leq x \leq 0.1$ and $2(1+x/2) \leq p \leq 2(1+x)$; when $0 \leq x \leq 0.25$; N is strontium, barium, or zinc.

[Claim 14] A negative electrode of an electrochemical cell being a negative electrode containing the substance according to claim 1.

[Claim 15] The negative electrode according to claim 14 containing the substance according to claim 11.

[Claim 16] The negative electrode according to claim 15 containing the substance according to claim 12.

[Claim 17] The negative electrode according to claim 15 containing the substance according to claim 13.

[Claim 18] A lithium ion secondary cell comprising:

A negative electrode which has the composition according to claim 14.

Said negative electrode and a dissolving anode.

Said anode and a dissolving electrolysis solution.

[Claim 19] The lithium ion secondary cell according to claim 18 containing said negative electrode which has the composition according to claim 15.

[Claim 20] The lithium ion secondary cell according to claim 18 containing said negative electrode which has the composition according to claim 16.

[Claim 21] The lithium ion secondary cell according to claim 18 containing said negative electrode which has the composition according to claim 17.

[Claim 22] The manufacturing process characterized by comprising the following.

a. A procedure which combines a substance which contains lithium of a certain quantity at least, a substance containing a transition metal of a certain quantity, and a substance containing an atom of at least one periodic table group II element of a certain quantity, and generates a uniform solid by this.

b. It heat-treats and has said uniform solid, and is an atom of at least one aforementioned periodic table group II element.

[Claim 23] The process according to claim 22 of being characterized by comprising the following.

A procedure of it dissolving in at least one solvent, and the aforementioned procedure to combine having the quantity of a. above, and providing a uniform solution.

b. A procedure of drying said uniform solution and providing said uniform solid by continued churning while removing said solvent from said uniform solution.

[Claim 24] The process according to claim 22 of being characterized by comprising the following.

A procedure of it dissolving in at least one solvent, and the aforementioned procedure to combine having the quantity of a. above, and providing a uniform solution.

b. A procedure of carrying out the spray of said uniform solution indoors through a spraying nozzle, holding said indoor temperature more than drying temperature of said solvent, making said solvent evaporating, and providing said uniform powdered solid.

[Claim 25] The process according to claim 22 of being characterized by comprising the following.

A substance containing said lithium is lithium hydroxide (lithium hydroxide) an included substance among the aforementioned procedure to combine, and said procedure to combine, a. A procedure which generates a solution which dissolves a substance containing lithium hydroxide of the aforementioned quantity, and a transition metal of the aforementioned quantity in one organic solvent, and contains lithium.

b. A procedure of preparing solution of a substance containing said periodic table group II

element.

c. A procedure which mixes both said solution and a solution containing said lithium.

d. A procedure of neglecting said mixture and providing gel until gelling takes place, and a procedure of drying the e. aforementioned gel and obtaining said uniform solid.

[Claim 26]The process according to claim 22 that it is characterized by said quality of an activity crystal lithium transition metal oxide containing an atom of said at least one periodic table group II element having the presentation according to claim 11.

[Claim 27]The process according to claim 26 that it is characterized by said quality of an activity crystal lithium transition metal oxide containing an atom of said at least one periodic table group II element having the presentation according to claim 12.

[Claim 28]The process according to claim 26 that it is characterized by said quality of an activity crystal lithium transition metal oxide containing an atom of said at least one periodic table group II element having the presentation according to claim 13.

[Claim 29]A manufacturing process of a lithium ion secondary cell constituting a cell from a negative electrode which has the presentation according to claim 14, said negative electrode and a dissolving anode and said negative electrode, and a dissolving electrolysis solution in the manufacturing process.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to improvement of the negative-electrode substance of a cell. It is related with the lithium transition metal oxide negative-electrode substance which has especially an R-3-m crystal structure (rhombohedral R-3m crystal structure) of rhombohedron, and was doped by addition of the positive ion belonging to at least one sort of periodic table II groups. The negative-electrode substance by this invention shows phasing of high capacity, and the endurance to voltage and the controlled amount of specific volume in discharge and the charge cycle of a round.

[0002]

[Description of the Prior Art] In order to satisfy these days the demand which increases to constant [of a portable computer, and a cellular type telephone or a portable electronic gadget], the demand of the improved cells in which a recharge is possible is in a way of an increase. The cell in which a recharge is possible is called a rechargeable battery, and permits movement of ion between a negative electrode and an anode again, including the liquid electrolyte which intervenes between a negative electrode, an anode, and a negative electrode and an anode fundamentally, or other substances. It is high capacity, good cycle nature, and the high endurance to voltage that are required of the cell in which a recharge is possible as performance.

[0003] The capacity of the cell which can be charged is measured in the unit of mAh/g, and it is an electric charge which can generate the substance of a unit weight. The cycle nature of the cell in which a recharge is possible is known as a "cycle act" or a "cycle life" again, and is reduction of cell capacity, or measurement to the rate of phasing in the discharge 1 recharge cycle course of a round. In the specified discharge 1 recharge cycle course, recycling efficiency may be represented as average percentage of the capacity which decreased. High cycle nature is the direct judgment to the good use life of a cell.

When production of a cell and the last cost by the side of consumption are high, it becomes important character especially.

The voltage endurance of the cell in which a recharge is possible is represented as the highest restriction of voltage that a cell can be charged without being typically measured in the unit of a volt and damaging the perfection of negative-electrode substance structure. So, the cell which has comparatively high voltage endurance demonstrates the phasing nature of good capacity similarly, also when it charges to high voltage, and when low voltage charges. The reason and the higher voltage endurance which can produce capacity and an energy density with an expensive cell charged to high voltage are desirable as a cell. The energy density of a cell is the energy (net) of the net of a cell which the unit weight of an activity negative-electrode substance may emit in a discharge process. Net energy is expressed as the voltage per unit weight of a substance, and a product of an electric charge, is calculated by formula; $E = (1/M) \int \phi V(q) dq$, and when N is strontium, zinc, or barium, it is set to $0 \leq z \leq 0.1$. The weight of the active substance of a negative electrode and Q of M are an electric charge of the net after discharge, and the voltage as which V (q) was expressed as a function of q by the upper formula. It is more

desirable to have a reason which releases higher energy, and a high energy density in the application range set constant [the cell of the fixed weight having contained the high energy density].

[0004]As a request of a up to [the commerce in the commercial scene of the cell in which a recharge is possible which improves gradually], the improvement on past character is mentioned and it serves as a substantial advantage in which the present cell is excelled. So, the improvement to the negative-electrode substance of the cell in which a recharge is possible is continued by ****.

[0005]The crystalline substance of the lithium base is included in the cell belonging to the group (family) of the cell in which a recharge is possible in which a lithium ion recharge is possible as a negative electrode. The crystalline lattice of a negative-electrode substance provides a lithium ion with the framework (frame work) on structure. A lithium ion can be inserted into the framework of the crystal of a negative electrode (insertion), or it can be desorbed from it. So, a negative-electrode substance is seen as an "activity" substance in the cell in which a lithium ion recharge is possible. During charge, it is moved from a negative-electrode substance and deposition or intercalation (intercarate) of the lithium ion is carried out into an anode (based on the gestalt of an anode). During discharge, a lithium ion is returned and intercalated in a negative-electrode substance, and makes easy the flow of the electrical and electric equipment between battery contacts. Among the cycle of charge and discharge, in order that the negative electrode containing an active substance may hold the reversibility of a reaction, the remarkable change on any structures is not allowed. It is based on the stability of the crystal structure of a negative-electrode substance that the reversibility of a reaction is permitted during discharge, and a lithium ion can return and intercalate in a negative-electrode substance repeatedly. It must know that the performance of a cell is [place depended on the ingredient of a negative-electrode substance] serious. It influences the amount of specific volume, an energy density, and the current capability and recycling efficiency of a cell directly again.

[0006]What becomes a negative electrode from the ingredient of a lithium transition metal oxide is included in the group of a lithium ion battery. To the lithium transition metal oxide generally used as a negative-electrode substance, a lithium manganese oxide spinel (LiMn_2O_4 of spinel skeletal structure), There are lithium nickel oxide (LiNiO_2), lithium cobalt oxide (LiCoO_2), etc. All of these substances operate by reversibility transfer of the lithium ion of upper **. During recycling of discharge, it is moved from a negative electrode, and a lithium ion is deposited on an anode, or is intercalated, and hardly spoils an original structure of a negative electrode. A lithium ion is returned and intercalated in a negative electrode at once during discharge. To lithium, the usual lithium transition metal oxide shows high voltage (to 3.8-4V), and provides a high energy density. This is for according to a small molecular weight.

[0007]The energy densities of the negative-electrode substance of LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , and LiCoO_2 were enumerated to Table 1. Cork is used for an anode and this is reproduced from Solid State Ionics 69 (1994) of Mr. k.Brandt, and the 173-183rd page. The difficulty etc. of composition of the substance based on the art accepted by recycling efficiency, a manufacturing cost, and general battery manufacturing art were simultaneously ranked as Table 1.

[0008]

[Table 1]

物質	エネルギー密度 (Wh/kg)	リサイクル性	コスト	合成化の 難易度
LiCoO_2	276	良	高	易
LiNiO_2	321	不良	中	難
LiMn_2O_4	305	中	低	中

[0009]In three sorts of substances, LiMn_2O_4 and LiNiO_2 have a clearly low manufacturing cost, and their shock over environmental pollution is also light compared with LiCoO_2 . However, the inconsistency nature of the recycling act of LiMn_2O_4 and LiNiO_2 restricts application of these

today. If the recycling efficiency of LiMn_2O_4 and LiNiO_2 can be improved, he is absorbed and it cannot be said that LiCoO_2 must have been replaced as a negative-electrode substance of the cell in which the lithium ion recharge of a substance is possible.

[0010] It is adding the element except [these] being shown in the periodic table as a method of raising the stability of recycling efficiency derived from the lithium transition metal oxide. In a certain example, improvement in the character on the electrochemistry of a substance was observed in the result [change / of the crystal structure which the number on chemicals calculation of the compound which is not doped, LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , and LiCoO_2 shows, for example].

[0011] R. Solid State Ionic of J. Gummow et al, (69), Optimum dose of lithium to "Improved Capacity Retention in Rechargeable 4 v Lithium/Lithium-ManganeseOxide (Spinel) Cell" recorded by the 59-67th page. It has suggested adding to LiMn_2O_4 and raising the cycling act of a substance. It is suggested that it will cause improvement in a cycling act if this reference adds magnesium or zinc in LiMn_2O_4 and it is considered as the substitute of some magnesium again.

Anyway, spinel of LiMn_2O_4 which doped magnesium and zinc although the stability of the cycling nature of a substance improved (Spinel) The amount of specific volume of a substance is small, and is within the limits of 90 - 105 mAh/g.

[0012] The contents opened to the United States patent number 5,264,201 are all announced here. According to this, the substance which has the cycling stability which improved is represented with formula $\text{Li}_x\text{nickel}_{z-x-y}\text{M}_y\text{O}$, the inside x of it is between about 0.8 and 1.0 --- M --- 1 --- or it being one or more cobalt, iron, titanium (titanium), manganese (manganese), chromium (chromium), and vanadium (vanadium), and, Suppose that it is $y \leq 0.5$ with $y \leq 0.2$, however cobalt. In pure LiNiO_2 , the metallic atomic layer of pure nickel is ****(ed) between substantial pure oxygen layers by turns on pure lithium and parenchyma on parenchyma. When lithium on chemicals calculation decreases in number from 0.1, it mixes into a lithium-atoms layer and a nickel atom is decline of the intercalation of lithium atoms. (deintercalation) It prohibits. If the artificer of a patent of the United States patent number 5,264,201 holds x in the above-mentioned range, it will be suggested that the quantity of a nickel atom is not mixed in the degree which decreases the capability of the day intercalation of parenchyma top lithium. Although the substitution and adjustment on the chemicals calculation from which the place which the patent of the United States patent number 5,264,201 suggests differed have presented the improvement which excels a pure LiNiO_2 substance to some extent, the substance which improved does not result in the degree which still provides the stability of the cycling nature of a LiCoO_2 substance. It does not have the performance of remarkable voltage endurance in which the substance of a patent of the United States patent number 5,264,201 is also sufficient for believing. If it results in application, it is still more so.

[0013] I will all announce here the contents opened to the United States patent number 5,591,543, and will present reference. According to it, Z is one transition metal chosen from cobalt, nickel, manganese, iron, vanadium, etc. among the group of the lithium ion negative-electrode substance compounded by $\text{Li}_{1-x}\text{Q}_{x/2}\text{ZO}_m$, Q is calcium, magnesium, the strontium (Strontium), barium, etc. which were chosen from the element group of a periodic table II group, and m is based on the identity of Z by 2 or 2.5. The artificer of a patent of the United States patent number 5,591,543, During composition, QO or the QCO_3 compound which a Q^{+2} positive ion combines addition of the oxide of Q element or a carbonate compound in the lithium crystal lattice within a LiCoO_2 lattice, and carries out whole surface survival will be shown, if intermingled in the completed negative electrode with the form. Among cycling, the solvent action of the oxide and carbonate compound of a periodic table II group turns into an electrolytic buffer action, and reacts to the water in an electrolysis solution, and an acid impurity (acid impurities), and functions as a drier. It seems that, as for the artificer of a patent of the United

States patent number 5,591,543, they returned improvement in the recycling efficiency of a substance to ** of the oxide of a periodic table II group, or the drying effect of carbonate. [0014]As shown in 4th, 6, and 8 figure of a patent of the United States patent number 5,591,543, the rechargeable battery which uses the substance put up with this invention proposal for a negative electrode supposes that it can charge to 4.2V. Now, the necessity of developing the negative-electrode substance of the lithium transition metal oxide which can bear higher charge voltages is still left behind. First, the substance which can be charged on the voltage beyond 4.2V must have higher capacity and energy density. Like the above-mentioned explanation, such performance that improved is on application and provides remarkable profits. The negative-electrode substance which has R3-m (here, it is displayed as R-3 m) crystal structure of moreover and these days becomes unstable when it charges on the voltage beyond 4.2-4.3V. When it becomes thin to the constant value which has the concentration of the lithium contents in a negative-electrode substance during charge (the range of 4.2-4.3V), the change on structure takes place within a substance, and it degrades the fading characteristic of these substances. So, the capability for a negative-electrode substance to be able to be equal to about 4.2-v charge is one of the important characteristics. Supposing a negative-electrode substance can be equal to the charge which higher voltage repeats compared with the conventional negative-electrode substance, this improved substance can provide higher capacity at the time of discharge.

[0015]so, the research on the structure of the rechargeable battery of the above-mentioned invention or these days -- a result, when an improvement of the stability of cycling and the character on other electrochemistry is considered, Probably, he keenly still cannot but realize that there is the necessity for efforts still further about improvement in the character on the cycling stability of a lithium ion negative-electrode substance, higher charge voltages-proof, or other electrochemistry, etc.

[0016]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]This invention is what expects improvement in the character on the cycling stability of the rechargeable battery which has a lithium ion negative-electrode substance, high charge voltages-proof, a high energy density, and other electrochemistry, To the lithium transition metal oxide negative-electrode substance which has an R-3-m crystal structure of rhombohedron, it dopes by addition of the positive ion which belongs to a kind of periodic table II group at least, and the purpose is attained to it.

[0017]

[Means for Solving the Problem]This invention for attaining the above-mentioned purpose is constituted as follows for every claim.

[0018]The invention according to claim 1 contains lithium, oxygen, and at least one transition metal, and is a crystalline substance (that is, it will become crystalline material if the English transcription of the thing of a crystalline substance is said and carried out.) further. In this specification, it is the same. It is a crystalline substance containing a divalent positive ion in an atomic layer which occupies a crystalline lattice which said transition metal atom should mainly occupy.

[0019]The invention according to claim 2 is the crystalline substance according to claim 1 when said crystalline substance does not exist [said divalent positive ion], wherein it mainly has an R-3-m crystal structure of a single configuration.

[0020]The invention according to claim 3 is the crystalline substance according to claim 2 said some of lithium being irreversibly removable from said crystal structure.

[0021]Said divalent positive ion which has the invention according to claim 4 in said transition metal layer is the crystalline substance according to claim 3 promoting an oxidation state of a transition metal ion in a substance.

[0022]A ratio in which said divalent positive ion exists in the invention according to claim 5 is the crystalline substance according to claim 3 being 1 to 25% based on total of an atom in a crystal layer of a substance mainly occupied with a transition metal atom.

[0023]The invention according to claim 6 is the crystalline substance according to claim 5, wherein said ratio is 3 to 15% of atomic ratio.

[0024]The invention according to claim 7 is the crystalline substance according to claim 3, wherein said divalent positive ion is ion of an element of one or one or more periodic table II groups.

[0025]The invention according to claim 8 is the crystalline substance according to claim 7, wherein elements of said periodic table II group are an alkali earth metal element and zinc.

[0026]The invention according to claim 9 is the crystalline substance according to claim 8, wherein said alkali earth metal elements are magnesium, calcium, strontium, and barium.

[0027]The invention according to claim 10 is the crystalline substance according to claim 3, wherein said transition metal chooses one or one or more from titanium, vanadium, chromium, manganese, iron, cobalt, and aluminum.

[0028]The invention according to claim 11 has presentation $\text{Li}_{1+x}\text{nickel}_{1-y}\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_p$. During this presentation, M is chosen from titanium, vanadium, chromium, manganese, iron, cobalt, and aluminum, and; N is chosen from magnesium, calcium, strontium, barium, and zinc.;

$0 \leq x \leq z$;

$2(1+z/2) \leq p \leq 2(1+z)$;

When M is cobalt or manganese and $0 \leq y \leq 1$; M is titanium, vanadium, chromium, or iron, a time of $0 \leq y \leq 0.25$; M being aluminum — $y \leq 0.4$; — when N is magnesium or calcium again and $0 \leq z \leq 0.25$; N is strontium, zinc, or barium, it is the crystalline substance according to claim 1 being $0 \leq z \leq 0.1$.

[0029]The invention according to claim 12 has presentation $\text{Li}_{1+x}\text{nickel}_{1-y}\text{M}_y\text{N}_x\text{O}_{2(1+x)}$, and M during this presentation, It is chosen out of titanium, vanadium, chromium, manganese, iron, cobalt, and aluminum, and; N, When it is chosen out of magnesium, calcium, strontium, barium, and zinc and; M is cobalt or manganese, When $0 \leq y \leq 1$; M is titanium, vanadium, chromium, or iron, a time of $0 \leq y \leq 0.5$; M being aluminum — $y \leq 0.4$; — when N is magnesium or calcium again and $0 \leq x \leq 0.25$; N is strontium, barium, or zinc, it is the crystalline substance according to claim 11 being $0 \leq x \leq 0.1$.

[0030]The invention according to claim 13 has presentation $\text{Li}_1\text{nickel}_{1-y}\text{M}_y\text{N}_x\text{O}_p$. During this presentation, it is chosen from titanium, vanadium, chromium, manganese, iron, cobalt, and aluminum by M, and; N, When it is chosen out of magnesium, calcium, strontium, barium, and zinc and; M is cobalt or manganese, When $0 \leq y \leq 1$; M is titanium, vanadium, chromium, or iron, a time of $0 \leq y \leq 0.5$; M being aluminum — $y \leq 0.4$; when N is magnesium or calcium again, When $0 \leq x \leq 0.25$; N is strontium, barium, or zinc, they are $0 \leq x \leq 0.1$ and the crystalline substance according to claim 12 being $2(1+x/2) \leq p \leq 2(1+x)$.

[0031]The invention according to claim 14 is a negative electrode of an electrochemical cell being a negative electrode containing the substance according to claim 1.

[0032]The invention according to claim 15 is the negative electrode according to claim 14 containing the substance according to claim 11.

[0033]The invention according to claim 16 is the negative electrode according to claim 15 containing the substance according to claim 12.

[0034]The invention according to claim 17 is the negative electrode according to claim 15 containing the substance according to claim 13.

[0035]The invention according to claim 18 is a lithium ion secondary cell containing a negative electrode which has the composition according to claim 14, said negative electrode and a dissolving anode, and said anode and a dissolving electrolysis solution.

[0036]The invention according to claim 19 is the lithium ion secondary cell according to claim 18 containing said negative electrode which has the composition according to claim 15.

[0037]The invention according to claim 20 is the lithium ion secondary cell according to claim 18 containing said negative electrode which has the composition according to claim 16.

[0038]The invention according to claim 21 is the lithium ion secondary cell according to claim 18 containing said negative electrode which has the composition according to claim 17.

[0039]setting the invention according to claim 22 to the manufacturing process — a. — a substance which contains lithium of a certain quantity at least. A procedure which combines a substance containing a transition metal of a certain quantity, and a substance containing an

atom of at least one periodic table group II element of a certain quantity, and generates a uniform solid by this, b. Generate quality of an activity crystal lithium transition metal oxide which heat-treats and has said uniform solid and contains an atom of at least one aforementioned periodic table group II element, In said atom of at least one aforementioned periodic table group II element, a transition metal atom in a crystal layer of said active substance a mainly occupied crystalline lattice in said active substance A method of *****, It is a manufacturing process of a lithium transition metal oxide crystalline substance including a procedure of selecting the aforementioned quantity.

[0040]A procedure in which the above combines the invention according to claim 23, a. a procedure of dissolving in at least one solvent, having the aforementioned quantity, and providing a uniform solution, and b. — it is continued — it is the process according to claim 22 of including a procedure of drying said uniform solution and providing said uniform solid by churning while removing said solvent from said uniform solution.

[0041]A procedure in which the above combines the invention according to claim 24, a. A procedure of dissolving in at least one solvent, having the aforementioned quantity, and providing a uniform solution, b. It is the process according to claim 22 that it is characterized by including a procedure of carrying out the spray of said uniform solution indoors through a spraying nozzle, holding said indoor temperature more than drying temperature of said solvent, making said solvent evaporating, and providing said uniform powdered solid.

[0042]A substance containing said lithium of the invention according to claim 25 is a substance containing lithium hydroxide (lithium hydroxide) among the aforementioned procedure of making it joining together, A procedure which generates a solution which said procedure to combine dissolves a substance containing lithium hydroxide of quantity of a. above, and a transition metal of the aforementioned quantity in one organic solvent, and contains lithium, b. A procedure of preparing solution of a substance containing said periodic table group II element, c. a procedure which mixes both said solution and a solution containing said lithium, a procedure of neglecting said mixture and providing gel until d. gelling takes place, and e. — it is the process according to claim 22 that it is characterized by including a procedure of drying said gel and obtaining said uniform solid.

[0043]Said quality of an activity crystal lithium transition metal oxide in which the invention according to claim 26 contains an atom of said at least one periodic table group II element is the process according to claim 22 that it is characterized by having the presentation according to claim 11.

[0044]Said quality of an activity crystal lithium transition metal oxide in which the invention according to claim 27 contains an atom of said at least one periodic table group II element is the process according to claim 26 that it is characterized by having the presentation according to claim 12.

[0045]Said quality of an activity crystal lithium transition metal oxide in which the invention according to claim 28 contains an atom of said at least one periodic table group II element is the process according to claim 26 that it is characterized by having the presentation according to claim 13.

[0046]The invention according to claim 29 is a manufacturing process of a lithium ion secondary cell constituting a cell from a negative electrode which has the presentation according to claim 14, said negative electrode and a dissolving anode and said negative electrode, and a dissolving electrolysis solution in the manufacturing process.

[0047]A negative-electrode substance of a rechargeable battery with which this invention was improved is formed with a lithium transition metal oxide, it has an R-3-m crystal structure of rhombohedron, and a divalent positive ion is added. Let it be a good plan to choose from magnesium, calcium, strontium, barium, or zinc as an additive of a divalent positive ion. As for an addition of dopant (dopant) of a divalent selected positive ion, all or some of dopant atoms occupy a crystalline lattice which a transition metal atom should occupy. A doped lithium transition metal oxide by this invention, For example, like a doped lithium nickel oxide, a lithium cobalt oxide, or a lithium nickel cobalt oxide, All or some of divalent positive ion dopant atom occupies a crystalline lattice which nickel cobalt, nickel, and/or a cobalt positive ion should

occupy respectively at the time of un-doping. A doped lithium transition metal oxide by this invention may be formed as a negative electrode of a rechargeable lithium-ion battery. When used for this purpose, performance of high capacity, good recycling efficiency, and high-tension-proof nature (up to at least 4.4v) can be expected.

[0048]With a fact solved as research based on a method and employment by this invention, this invention persons, If a divalent positive ion dopant on the basis of all atomic numbers in a transition metal layer of a crystalline lattice is added by about one to 25 atom percent within the limits, a rechargeable battery which has such a negative-electrode substance, Compared with a rechargeable battery of a negative-electrode substance which is not doped, it does not believe and suspect having the character on more excellent electrochemistry. Like the above, when character which improved further restricts a divalent positive ion dopant on the basis of all atomic numbers in a transition metal layer of a crystalline lattice to about three to 15 atom percent within the limits this time, it appears. This invention persons mainly have an R-3-m crystal structure, and it is concluded that it can expect improvement in the character if quality of a lithium transition metal oxide which does not contain a dopant of a periodic table II group adds a dopant of a periodic table II group so that it may suggest by this invention. As for one added in the same special thing and a substance thru/or some transition metal atoms, an undoped lithiation transition metal oxide is determined [a single configuration or] by whether it is mainly an R-3-m crystal structure of a single configuration.

[0049]Although a doped lithium transition metal oxide by this invention contains two groups' thing represented with the following formula, it is not necessarily limited to this. namely, $\text{Li}_{1+x}\text{nickel}_{1-y}\text{M}_y\text{N}_x\text{O}_{(1+x)}$ (formula 1) -- and -- $\text{Li}_1\text{nickel}_{1-y}\text{M}_y\text{N}_x\text{O}_p$ (formula 2)

One or one or more in titanium whose M it comes out and is a transition metal, vanadium, chromium, manganese, iron, cobalt, and aluminum; N, When selection;M is cobalt or manganese, one of magnesium, calcium, strontium and barium which are the elements of a periodic table II group, and the zinc, When $0 \leq y \leq 1$;M is titanium, vanadium, chromium, or iron and $0 \leq y \leq 0.5$;M is aluminum, a time of $0 < x \leq 0.25$;N being strontium, barium, or zinc, when $y \leq 0.4$;N is magnesium or calcium -- $0 < x \leq 0.1$; -- inside; $2(1+x/2) \leq p \leq 2(1+x)$

An addition of this invention persons' observation, various transition metals, and a divalent positive ion determined the range of a variable of above-mentioned x and y based on the usual degree of meltable solution within a maternal LiNiO_2 structure.

[0050]Inside of a doped lithium nickel transition metal oxide in which this invention persons are represented from the two above-mentioned formulas is a part of only this invention, and it discovered that all of a divalent positive ion of some periodic table II groups occupied a crystalline lattice of a transition metal layer in a crystal. A compositing expression and the United States patent number 5 of $\text{Li}_{1+x}\text{nickel}_{1-y}\text{M}_y\text{N}_x\text{O}_{(1+x)}$ and a $\text{Li}_1\text{nickel}_{1-y}\text{M}_y\text{N}_x\text{O}_p$ substance by this invention, a clear difference between compositing expressions of $\text{Li}_{1-x}\text{Q}_x / 2\text{ZO}_m$ substance by 591,543 -- in addition, existence in a transition metal layer of a divalent positive ion by this invention distinguishes a substance of this invention, and it by patent of the United States patent number 5,591,543 promptly. In a substance of a patent of the United States patent number 5,591,543, some alkaline earth dopants (alkaline earth dopants) **** to a lithium layer, and entailment is carried out to a negative electrode fabricated in forms of an oxide and carbonate in part. It is sure that it is because a divalent positive ion carries out ON ** of the character in which a substance by this invention, this invention persons, was furthermore strengthened, into a crystalline lattice of a transition metal compared with it of a patent of the United States patent number 5,591,543.

[0051]Doping a crystalline lattice of a transition metal with a divalent positive ion by this invention makes a center which has such a defect in a substance which produces a center which has a defect in a crystalline, and has this invention increase, and it makes an oxidation state of a transition metal ion increase. The high-tension endurance of a substance by this invention, and good recycling efficiency, It may contribute to improvement of an oxidation state of a transition metal positive ion selectively at least, In a transition metal (for example, nickel³⁺ of d electronic

state) which is made to reduce the distortion effect of Jahn-Teller of common knowledge that it is influential in a stratified crystal structure among cycling, and has advanced spin electronic structure especially, it is the same. When a transition metal ingredient and arbitrary substances which have R-3-m symmetry are doped and a divalent positive ion is made to occupy a transition metal crystalline lattice, it is a fact without doubt to bring about mitigation of distortion of Jahn-Teller and strengthening of character on electrochemistry. So, this invention points to development of a substance which has R-3-m symmetry on the most usual sense, and it is the substance which was occupied by divalent positive ion in some crystalline lattices of a transition metal crystal layer in it and containing a transition metal atom layer.

[0052] This invention points to development of a ** cell containing a negative electrode formed by a substance developed by this invention, a suitable anode and a negative electrode and an anode, and an electrolysis solution that can dissolve.

[0053] A substance of this invention is characterized by phasing character of high capacity and low capacity, the endurance of high voltage, etc. Clearly, although this substance is high capacity, it exceeds the conventional lithium ion negative-electrode substance accompanied by the phasing nature of high capacity on performance. A substance by this invention shows higher improvement in respect of the two way type of capacity and recycling efficiency again compared with a substance opened to a patent of the United States patent number 5,591,543 so that it may inquire below.

[0054] This invention relates also to a manufacturing process of quality of a lithium transition metal oxide doped by crystal. This process usually contains a substance which contained lithium of a certain quantity at least, a substance containing a transition metal of a certain quantity, and a substance which contains an atom of at least one periodic table group II element of a certain quantity, and generates a uniform solid. The quality of a crystal lithium transition metal oxide of activity which a uniform solid is heat-treated by the next and contains an atom of a periodic table group II element beyond one or it in it is produced. After quantity of a substance containing lithium, a substance containing a transition metal, and a substance containing an element of a periodic table II group is selected, as for an atom of a periodic table II group in an active substance, a transition metal atom occupies a mainly occupied crystalline lattice in a crystal layer of an active substance originally through a manufacturing process. A method of generating a uniform solid is based on a technique generally [the former] known well. The methods include churning, gelling, spray drying, solid composition, etc., for example. In addition, it is the substance developed by this invention, and a negative electrode of an electrochemical cell is formed in a process by this invention.

[0055] A substance by this invention occupies a crystalline lattice which a transition metal atom mainly occupies, before doping a dopant of a divalent positive ion including a lithium transition metal oxide which has an R-3-m symmetrical crystal structure of rhombohedron in a state where it does not dope. For example, as shown in drawing 1, a lithium layer and a nickel atom layer are pinched between oxygen atoms by turns in the R-3-m structure which LiNiO_2 stratified. If it says on the most usual sense, this invention relates to a substance in which a crystalline lattice (for example, nickel crystal lattice within LiNiO_2 structure of drawing 1) of at least some transition metals is occupied by divalent positive ion. In order to obtain character in which doped character improved by this invention, a divalent positive ion of percentage measured about 1-25 and on the basis of all atomic numbers in a transition metal atom layer of about three to 15 substance desirably must be added.

[0056] Hereafter, it explains to details more. A part of place to which this invention points is quality of a compound represented with the following molecular formula.;

x, y, and p are as a means for solving an aforementioned problem having explained in $\text{Li}_{1+x}\text{nickel}_{1-y}\text{M}_y\text{N}_x\text{O}_{2(1+x)}$ and $\text{Li}_1\text{nickel}_{1-y}\text{M}_y\text{N}_x\text{O}_p$ **. This invention persons as a result of examination in character on electrochemistry, especially recycling efficiency and the endurance of voltage. In a substance by this invention, it is most appropriate as a negative-electrode substance of a rechargeable lithium-ion battery to have a molecular formula of $\text{Li}_{1+x}\text{nickel}_{1-}$

$yM_yN_xO_{2(1+x)}$. In a compound of the group, a thing of the following molecular formula has desirable character.;

1. $Li_{1+x}NiN_xO_{2(1+x)}$ -- it is $N=Mg$ and $0.03 \leq x \leq 0.25$ in it, and $0.07 \leq x \leq 0.15$ is much more desirable.

[0057]2. $Li_{1+x}nickel_{1-y}Co_yN_xO_{2(1+x)}$ -- it is $N=Mg$ or Ca , $0.1 \leq y \leq 0.4$, and $0.03 \leq x \leq 0.25$ in it, and $0.3 \leq x \leq 0.15$ is much more desirable.

[0058]3. $Li_{1+x}CoN_xO_{2(1+x)}$ -- it is $N=Mg$ or Ca , and $0.03 \leq x \leq 0.25$ in it, and $0.03 \leq x \leq 0.15$ is much more desirable at the time of $N=Mg$.

[0059]A substance by this invention can be formed in a negative electrode of a rechargeable lithium-ion battery qualitatively [conventional] of particle negative electrode active material using a process of forming lithium anode structure. A cell by this invention contains one or a negative electrode beyond it, one anode, these negative electrodes and an anode, and an electrolysis solution that can dissolve. With suitable arbitrary positive pole substances, it can be used for a rechargeable battery combining a substance which forms a negative electrode of this invention. . It must be familiarity if such an ingredient and structure of an anode are those who ****(ed) on art of this direction. so much -- ***** -- although -- compound; amorphous silicon oxide; which inserted lithium metal; carbon, Cork, a graphite, carbon-containing material; aluminum suitable in addition to this, or lithium, and a transition metal oxide. A sulfide, a nitrogen compound, an oxygen nitride, oxygen carbide, etc. are included. The best positive pole substances are Cork and a graphite. An electrolyte of a known fluid or a solid in this suitable direction [that a cell containing a negative-electrode substance by this invention is arbitrary again] that can be dissolved, so much -- ***** -- although -- polymer electrolyte; solid state ceramics of a solid state (solid state). What presents high lithium ion conductivity and the conductivity of a low electron with glass or a glass ceramic electrolyte, For example, lithium borosilica glass, a lithium aluminum nitride, and lithium borophosphosilicate (lithium borophosphosilicate); and one sort, or lithium salt beyond it. for example, lithium arsenic -- 6 fluoride (lithium arsenic hexafluoride), One sort or an organic solvent beyond it of lithium phosphorus 6 fluoride (lithiumphosphorous hexafluoride), a lithium fluoric acid salt (lithiumchlorate), etc. It is what was dissolved in a mixture of for example, (ethyl carbonate (ethylcarbonate), dimethyl carbonate (dimethyl carbonate) and diethyl carbonate (diethyle carbonate), or these mixtures). An electrolysis solution used together with a cell which used Cork and a graphite as an anode $LiPF_6$ of a (i)11.49% weight ratio, Dimethyl carbonate of a 29.39% weight ratio, a mixture of ethylene carbonate of a 59.11% weight ratio, and lithium phosphorus 6 fluoride of 1 mol of (ii)s are the solutions etc. of a solvent which contained dimethyl carbonate of a weight ratio 55% with ethyl carbonate of a weight ratio 45%.

[0060]A secondary cell containing a negative electrode formed by a substance by this invention is assembled by various kinds of structures good [this] and known. These are constituted a flat, a cartridge, and in the shape of SUPRARI, although not necessarily restricted to this. It is good for structure of a cell containing an anode using Cork or a graphite to use a separator of the polypropylene (polypropylene) or a product made from polyethylene. At the time of charge of a cell, the amount of % of lithium in an active substance of a negative electrode is a quantity which is sufficient for a counter electrode being saturated among a cell by this invention. A negative electrode and the anode must let an electrolysis solution which certainly contacts two electrodes pass, and it must not have the ability to intercalate a lithium ion in the other party. There are some which contain a separator of a negative electrode which has the composition of $Li_{1.1}nickel_{0.75}Co_{0.25}Mg_{0.1}O_{2.2}$, an anode of Cork, an electrolysis solution based on $LiPF_6$, and a product made from polypropylene as a good example of the secondary cellular structure by this invention.

[0061]A method of manufacturing a substance by this invention is an exact chemicals numerical orientation method, provides a chemical specified first and creates a uniform solid, combining them suitably. What is called "a uniform solid" here points out that separation of an element required for a chemical contained in it is controlled by the minimum. This uniform solid is heat-

treated after that under conditions which can perform generation of an active substance. Here, an active substance points out a substance which can intercalate a lithium ion in the structure, or can solve intercalation in each process of discharge and charge. There is no such character in an inactive substance.

[0062] A substance by this invention is a process based on the chemicals technique of a substance of a single configuration generable with an activity gestalt which has the presentation of this invention within the limits, or a multiplex gestalt, and is a solution (a thing compoundable with a wet solution (wet solution) is pointed out.) of arbitrary solid states or a wet type. A proper method of generating a substance of this invention is clear to those who knew well about art about a cell. for example, sol -- it is composition and a solution chemistry synthesizing method of solid states, such as -**** (sol-gel) composition, low-temperature chemosynthesis, and a solution chemistry process. As one of the techniques, a thing applicable at present is a known proper synthesizing method, does not need an excessive experiment but generates a negative-electrode substance which has the presentation of an activity gestalt which selects a proper parent substance again, and for which it wishes. With a selected synthesizing method, a parent substance is chosen under a room temperature and it mixes within a solid state or a liquefied solution. A substance generated with a synthesizing method heat-treats an active substance which has the crystal presentation of this invention in it with a single configuration or a multiplex gestalt in a temperature requirement proper for obtaining.

[0063] Four examples of a method of explaining in full detail below are suitable for generating a substance of this invention. The following examples are not all in it and those who knew well about art of this direction of countless others have a clear method. So, it is only presenting explanation, and these examples are interpreted as restricting the range of this invention, and let them be colander things from **.

[0064] Those necessary in a soluble chemical containing the number of mols of a necessary element with chemicals quantity and it dissolve into a proper solvent or a synthetic solvent, and form a uniform solution. I will mention a soluble compound as an example which can be used for each lithium, nickel, a transition metal, and a periodic table group II element to Table 2.

[0065]

[Table 2]

Li	Ni	遷移金属 (TM)	周期律表II族の 元素 (G2)
LiMドオキサイド	Ni7セート	TMカーボネート	G2ニトレート (nitrate)
Li7セート	Niカーボネート*	TMニトレート	G2Mドオキサイド*
Liカーボネート	NiMドオキサイド	TMオキサイド	G27セート
Liフォーマート (formate)	Ni7フォーマート	TMMドオキサイド*	G2カーボネート*
Liニトレート	Ni7セチル7セトネート (acetylaceto nate)	TM7セート	G27フォーマート
Liオキサイド	Niニトレート Niオキサイド*	TM7フォーマート	G2オキサイド*

*これら化学物質は、溶液の適宜な pH 値の調整により溶解できる。

[0066] The identity of a suitable solvent is decided by the identity of a soluble compound. for example, they are 80% water / 20% ethanol, 95% methanol / 5% water, etc. as a possible solvent as water, ethanol, methanol, ethylene glycol, or those combination, for example, each volume. A solution is dried from it at a higher temperature near the boiling point of a solvent or a partially aromatic solvent or, always being agitated. The technique of desiccation is chosen from various kinds of known techniques, for example, air-drying, or vacuum drying accompanied by churning.

[0067] When evaporating one or a solvent beyond it and a chemical to begin joins together homogeneously, a uniform solid remains. A chemical to begin needs to be combined (combining homogeneously) homogeneous to form a substance of a pure single configuration. A solid obtained after evaporation is heat-treated under a proper state, although an active substance of

this invention is provided after that. As possible heat treatment, there is a method of heating in the about 2 to 10-hour air among about 600 to 850 **. heated air — stillness — or controlled circulation is carried out or a fresh air is made to blow into a heating furnace In stationary air, such one more example of the heating technique has a method of heating a substance at temperature of 800 ** for 2 hours by a part for heating and 2 ** of cooling-rates/. If the other heating techniques are those who knew well about art of the conventional battery manufacturing, they must be familiarity.

[0068]— Make it dissolve in the suitable organic solvent combined with the substance completed with the gelling method lithium hydroxide (lithium hydroxide) or a proper parent compound including one or the transition metal beyond it. As a solvent, methyl alcohol is good. The chemical having contained the necessary periodic table group II element is dissolved in water, adjusting a pH value. If necessary, the chemical will be held in a solution. Other parents of lithium hydroxide may be contained in a solution, and the grade which can form necessary molar quantity and a chemicals calculation top active substance may be sufficient as the quantity. The identity of a possible parent compound is the same as that of the case in the agitating method. It is mixed, and two solutions are neglected until gelling takes place. Then, it dries in the rotary evaporator which is not a vacuum or a vacuum in a drying furnace, and gel obtains solid matter. The solid is processed by the method relevant to the further above-mentioned agitation means, and generates the substance of the activity gestalt by this invention.

[0069]— Mix mechanically the proper parent chemical containing the element of lithium of the method necessary number of mols of a solid state, and the quantity on chemicals calculation, a transition metal, and a periodic table II group. the parent chemical considered to be proper in the synthesizing method of a solid state — for example — so much — ***** — although — what combined one of a nit rate, hydroxide (hydroxide), carbonate, acetate, and the formate or them is included. the mechanical method of creating the mixture — ** and a pestle — it is, and use or the process of grinding (milling) by with and an attrition mill, grinding (ball milling) by a ball mill, or other polish machinery has, and creates a uniform mixture. If such machinery processes are those who knew well about the art of this direction, they must be familiarity. The created mixture becomes the single activity gestalt or the mixed gestalt containing a necessary compound through heat treatment. It circulates or the method of the usual heat treatment heats a mixture at 600–800 ** in the flowing stationary air for about 5 to 20 hours. As an example of such heat treatment, a mixture is heated for 10 hours by 750 **, 2 ** heating for /, and a cooling rate. If other heat treating methods are those who knew well about the art of this direction, they must be known. Although based on the powder heat-treated during advance of heat treatment, the thing which exchange the atmosphere the flash plate (flush) or in a furnace and for which it lends and generating of dangerous gas is prevented according to separation of the electric charge in a furnace is also desirable.

[0070]— a spray drying method — necessary chemicals — dissolve a start substance suitable in the proper solvent containing a calculative quantity of lithium, a necessary transition metal, and the element of a periodic table II group which provides a clear solution. The parent substance which can be used, and the solvent are the same as that of them which are used by the agitating method. The pH value of a solution is adjusted by addition of optimum dose of organicity, an inorganic base, or acid. There is nitric acid or chloride in an above-mentioned base and acid, for example. A solvent contains the avirulent solvent beyond one or it generally known, for example. A clear solution makes air spray form gas by a spraying nozzle, and ** ON is carried out to the interior of a room held at a temperature higher than the drying temperature of a solvent. This evaporates a solution, and it lets indoors the air which heated this interior of a room from the outside, or was heated pass in order to obtain the dry powder. The dry powder is separated from the gas which deploys with a sensation eliminator. After that, the collected solid is suitably heat-treated at the temperature more than decomposition temperature, and becomes an active substance. This heat treatment procedure may be the same as that of above it of the agitating method.

[0071]— The sample of the active substance by electrochemical characteristic this invention is created in some above-mentioned procedures, and has the character on the electrochemistry as

the negative-electrode substance tested in the following procedure. It is acetylene black (from acetylene black, Super S, and MMM Carbon) to a powdered active substance. [and] willecbroek. Belgium, The copolymer binder (copolymer binder, Scientific Polymer Products, Ontario, ethylene propylene copolymer that carried out partial mixing of 60% of the ethylene made from New York). The mixed thing is dissolved in trichloroethylene (trichloroethylene, Aldrich, **** chemicals class). It is added in the solution of a binder, and an active substance and the mixture of acetylene black are agitated until it becomes mud-like. Slime is applied on the flake of aluminum and dried in the air for 12 hours. In the negative electrode in which the last dried the active substance, and acetylene black and a binder, the weight ratio is as follows. That is, it is 81.06% of active substance, and acetylene black 7.6%, and copolymer binder 5.34%. The negative-electrode disk of 1-cm² area is punched from the flake to which it was applied, and it is dried at the temperature of 130 ** under a pressure lower than 0.1 inch of vacuum mercurial columns for 12 hours. The dry negative electrode The anode of the piece of a lithium metal, a lithium metal reference electrode, ethylene carbonate and dimethyl carbonate (the electrochemistry grade.) of a separator (product of Whatman GF/D, Whatman Inc. Haverhill, and Massachusetts), and 2:1 weight ratios It is tested by 3 electrode cells which consist of an electrolysis solution which contained LiPF₆ of 1M in the mixture of FMC Corp and LithiumDivision. 30 cycles of cells by which the assembly was carried out are tested by current density 0.25 mA/cm² of constant value in the voltage range of 3.1V to 4.4V. The cell capacitance of each telophase of a discharge cycle was also calculated.

[0072]

[Example]The example of the substance by following this invention is formed in a negative electrode in a procedure shown above, is assembled as a cell, and has the character on the electrochemistry tested. I would like you to merely understand that these examples are only one representation in the vast scope of this invention.

[0073]LiNi_{0.75}Co_{0.25}Mg_{0.03}O_p generated by the example 1 gel method (2.03< p<2.06)

0.1 mol of lithium hydroxide is dissolved in 30 ml of water, and a clear and transparent solution is created. Independently, 0.075 mol of nickel acetate (Aldrich, 98%) and 0.025 mol of cobalt acetate (Aldrich, 99%) are dissolved in underwater [150-ml], and a violet transparent and dark solution is made. 0.003 mol of magnesium hydroxide was independently dissolved in the water containing 1 ml of nitric acid [70% of]. And the lithium hydroxide solution and the magnesium hydroxide solution were added in cobalt and the solution of nickel acetate. The violet dark suspension (suspention) which became muddy now was formed. 90 ml of ethyl alcohol (200proof) was added in this suspension. It was sure of addition of alcohol making removal of an acetate groove easy from the solution of acetate by generation of ethyl acetate. Since the boiling point of ethyl acetate is low, it is easily removable by the following drying step.

[0074]This suspended violet dark solution was dried at 120 ** under a 500-mb vacuum for 3 hours. The pressure decreased to 100 mb under 140 ** after that for 1 hour, and secured perfect desiccation. About 20-g hard solid vitrified at a violet was generated in the procedure of this desiccation. The 6-g powder of the draft of these foundations generated about 2.8 g of lithium nickel cobalt magnesium oxide through 800 ** heat treatment of 2 hours in the air.

[0075]This powder was characteristic-ized by the diffraction of X-rays, the secondary cell was formed, and the character on electrochemistry was evaluated like the above. The diffraction pattern of X-rays is a substance in which the R-3-m crystal structure of the rhombohedron of a single configuration is shown like drawing 2, and the lattice parameter is a= 2.840 A and c= 14.100A. The curve which plotted the amount of specific volume of the substance with the function of the number of cycles is shown in drawing 3. In addition in drawing 3, the amount of specific volume of the compound without magnesium was plotted by lithium nickel cobalt oxide (LiNi_{0.75}Co_{0.25}O₂). Although generation of this LiNi_{0.75}Co_{0.25}O₂ used the same method as generation of LiNi_{0.75}Co_{0.25}Mg_{0.03}O_p used in this example, it does not contain hydroxide (magnesium hydroxide) of magnesium.

[0076]The lithium nickel cobalt oxide substance having contained magnesium according [drawing

3.] to this invention shows the fact of having a very good fading characteristic. Although phasing of the substance having contained magnesium is 0.1%/only a cycle above 30 cycles, the substance which has not added magnesium compared with it shows 0.46%/a cycle. The substance by this invention is the same as that of other processes of repetitive composition being carried out in the above-mentioned process, and being explained in the following examples. And in each case, if shown in this example, the same necessary phasing character is shown.

[0077] $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{N}_{0.3}\text{O}_p$ generated by the example 2 gel method ($2.03 < p < 2.06$, N=Ca, Ba, or Sr)

The lithium nickel cobalt oxide substance doped with calcium, barium, and strontium, As a starting substance, 0.1 mol of lithium hydroxide and monohydrate (monohydrate), It compounded in the procedure of the above-mentioned Example 1 using nickel acetate and 4 0.075 mol hydrate (tetrahydrate), cobalt acetate and 4 0.025-mol hydrate and 0.003 mol of calcium hydroxide, barium hydroxide, or strontium hydroxide. Then, it dried with the rotary evaporation method and the obtained gel received 800 ** and heat treatment of 2 hours in the air. It turned out that addition of calcium serves as a substance of a single configuration by the X-ray diffraction pattern obtained from powder, and addition of strontium and barium has only the impurity minimum in the form of hydroxide (hydroxide; hydroxide). It was sure of contributing the X-ray diffraction pattern which received from the substance containing strontium and barium to an improvement of the cycling act of a compound, as a characteristic lattice parameter and a peak intensity ratio show drawing 4 dissolving into the grids structure of the active substance of strontium and barium. Reduction of the capacity of the substance by which the substance doped with calcium and strontium was slightly doped with 0.3%/a cycle and barium by reduction in capacity was 0.4%/a cycle.

[0078] $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_p$ generated by the example 3 spray-drying method ($2.03 \leq p \leq 2.06$)

0.15 mol of nickel (II) -- acetate and 4 hydrate (Aldrich) and cobalt (II) acetate and 4 0.05-mol hydrate were dissolved in 220 ml of methanol. Independently, 0.2 mol of lithium hydroxide (Aldrich) was dissolved in 100 ml of methanol. Independently, 0.006 mol of magnesium hydroxide was dissolved in 400 ml of water together with 2 ml of 70% nitric acid, and the clear solution was obtained. After the, the lithium hydroxide solution was added to the methanol solution containing cobalt and a nickel chemical, and the sediment by remelting was generated after churning for 20 minutes. Before performing spray drying, the solution of magnesium hydroxide was added to the methanol solution which contains the chemical of lithium, cobalt, and nickel by suitable chemicals computational complexity. Spray drying of the clear solution obtained at the end was carried out using equipment possessing the following parameter.

[0079]

Peristaltic-pump speed (Peristaltic pump rate): 12 - 13 ml/min.

spray form gas: -- temperature [of heated air for compressed air desiccation of 1.5 kgf/cm]: -- 230 ** aspirator speed (Aspirator speed): 70 - 100 L/min.

In order to provide an active substance, in the stable air, the generated powder was heated by heating and the cooling rate of 2 ** / min for 2 hours at the heat furnace temperature of 800 **. The advantages of the above-mentioned process are the convenient high specific surface area for composition, a size distribution of particles [****], and the size of a small crystal.

[0080] This heated powder was characteristic-ized by X-ray diffraction, and after being formed in the negative-electrode substance of a rechargeable lithium-ion battery in the above-mentioned procedure, the performance on that electrochemistry was evaluated. The X-ray diffraction pattern and cycling act were respectively shown in drawing 5 and drawing 6. The X-ray diffraction pattern of drawing 5 presents the R-3-m structure which the characteristic of the substance of a single configuration stratified. Drawing 6 presents the fact of only reduction of the capacity of 0.1%/a cycle slightly above 30 cycles with the cycling stability in which the $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_p$ substance by this invention is very good.

[0081] $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_p$ ($2.03 \leq p \leq 2.06$) compounded by the example 4 solid-state-ized method

Lithium hydroxide and monohydrate (monohydrate) (chemical-formula-weight =41.96, Aldrich) were ground for 10 minutes by ** made from a pestle and alumina at first, and fine powder was obtained. And 0.0066 mol of magnesium hydroxide (chemical-formula-weight =58.33, Aldrich) It adds to lithium hydroxide powder and grinds for 5 more minutes. After mixing and grinding lithium hydroxide and monohydrate, and magnesium hydroxide careful, 0.165 mol of nickel hydroxide (II) (chemical-formula-weight =92.73, Aldrich), and 0.055 mol of cobalt hydroxide (II) (chemical-formula-weight =92.95, Aldrich) Mixed polish was added and carried out for further 15 to 20 minutes, and uniform powder was generated. Acetone (30 ml) was added to this powder, and after mixing by the spatula and making it paste state, it put into the crucible of aluminum and heat-treated. In air, this powder collected the patterns which carried out diffraction through X-rays on it, after being heat-treated at 750 ** for 2 hours.

[0082]In the procedure of said example, the negative electrode of the lithium secondary battery was formed and the performance was tested. The stability of the pattern which carried out diffraction through the X-rays of the substance, and cycling is shown in drawing 7 and drawing 8. The pattern which carried out diffraction through the X-rays of drawing 7 shows the physical properties of the single configuration which has a crystal structure, and it is the same as that of the substance manufactured in parenchyma top example 1. This substance shows the very good cycling stability of about 0.08%/a cycle.

[0083]By the pure substance of substance this invention of this invention in which example 5 magnesium levels differ. The presentation of a chemical formula (1), $\text{Li}_{1.03}\text{nickel}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_{2.2}$, Formation of the gestalt which has $\text{Li}_{1.05}\text{nickel}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{2.10}$ and $\text{Li}_{1.0}\text{nickel}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.2}$. It is completed using proper chemicals compound LiOH and nickel (OH)₂ [which have a calculative quantity], Co(OH)₂, and Mg(OH)₂. Those compounds are made by being heated under 750 ** for 5 to 10 hours in a furnace, after grinding and mixing with a pestle by **. Especially a furnace (Lind berg Model 51524 box furnace) is heated to 2 **/min.750 **, and after being held at the temperature (750 **) for 10 hours, it is cooled to room temperature by 2 ** / min. In a furnace, the stationary air is used at the time of heating. Powder is fixed on the crucible of aluminum oxide (aluminum oxide) in a furnace, and is heat-treated.

[0084]The pattern by which diffraction was carried out through the X-rays of substance $\text{Mg}_{0.03}$, $\text{Mg}_{0.05}$, and $\text{Mg}_{0.1}$ is respectively shown in drawing 9 (a), drawing 9 (b), and drawing 9 (c), and shows the characteristic as a pure gestalt substance within the R-3-m arrangement of rhombohedron. As for the character of the pure gestalt of a substance, a divalent magnesium positive ion occupies not the crystalline lattice of lithium but the crystalline lattice of a transition metal. it -- the number of crystalline lattices of lithium -- nickel, cobalt, the sum of that of magnesium, and a phase -- it is because it is equal.

[0085]The same process as generation of the pure gestalt substance above-mentioned now is used for the composition of the lithium nickel cobalt oxide substance doped with three kinds of different magnesium which has the presentation of the above-mentioned general chemistry type (II) by this invention. The difference of three sorts of compounds is a chisel about the contents of magnesium. The quantity of a different reactant used to generate the nominal presentation (nominalcomposition) of these substances and each substance is enumerated to the following table 3.

[0086]

[Table 3]

活性物質の公称組成	Li-ハイドロ オキシド (モル)	Ni-アセ テート (モル)	Co-アセ テート (モル)	Mg-ハイド ロオキシド (モル)
$\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{p1}$ *	0.1	0.075	0.025	0.005
$\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_{p2}$ *	0.1	0.075	0.025	0.01
$\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.20}\text{O}_{p3}$ *	0.1	0.075	0.025	0.02

* $2.05 \leq p1 \leq 2.1$; $2.10 \leq p2 \leq 2.2$; および $2.20 \leq p3 \leq 2.4$

[0087]The patterns shown by the diffraction of the X-rays of each substance shown in Table 3 are the two characteristics of a single configuration substance, and are the same as that of it of the substance generated in Example 1. The amount of specific volume in the case of exceeding the discharge – the recharge cycle of 30 of these three sorts of substances is shown in drawing 10. The capacity of a substance is reduced according to the increase in the content of magnesium. However, the stability of cycling is maintained. Although it is shown that the stability of drawing 10 of capacity improves according to the increase in the content of magnesium, it is the increase in the content of magnesium and the absolute value of capacity is reduced. When the ratio of magnesium is 0.05 or 0.1, phasing of the capacity per 1 cycle is 0.1%. When the ratio on chemicals calculation of magnesium is 0.2, phasing of capacity is only 0.04% per 1 cycle.

[0088]The group of the lithium ion negative-electrode substance composed by $\text{Li}_{1-x}\text{Q}_{x/2}\text{ZO}_m$ was opened to the United States patent number 5,591,543 of characteristic-ized Peled et al publication of the substance by this invention advanced furthermore. Z is the transition metal selected from cobalt, nickel, magnesium, iron, vanadium, etc. in it, and Q is an element of the periodic table II group selected from calcium, magnesium, strontium, and barium. m takes the value of 2 or 2.5 with the identity of Z.

The artificer of a patent of the United States patent number 5,591,543, Some divalent positive ions in $\text{Li}_{1-x}\text{Q}_{x/2}\text{ZO}_2$ substance occupy the lithium crystal lattice in a crystalline lattice, Some divalent positive ions are carried in a substance in the form of oxide and carbonate, and it is interpreting [acting the drier of an electrolysis solution, and] in the case of cycling of a cell.

[0089]The unique characteristic of the substance by this invention becomes clear promptly from the composition of the different atom compared with the substance of a patent of the United States patent number 5,591,543. Although all or some periodic table II group additives occupy the crystalline lattice of the transition metal layer in the substance by this invention, according to explanation of the artificer of a patent of the United States patent number 5,591,543, the additive of the patent substance occupies the crystalline lattice of a lithium layer. this invention person does not have phasing with the remarkable substance, and it was shown that it can charge to 4.4V. It is only that the substance of a patent of the United States patent number 5,591,543 can carry out a cycle to 4.2V. This difference of 0.2V is remarkable. If it becomes what, the difference of 0.2V makes the difference of the amount of specific volume of 30 mAh/g produce, and higher capacity and higher voltage mean the energy density of a practical higher substance, for example. The result is remarkable also although it is called the small improvement in 10 mAh/g. In the case of the stratified compound, the curve of voltage pair charge is comparison top flatness in a curved high voltage end typically. And in improvement to 30 mAh/g, this invention is finished at least.

[0090]The substance by this invention has a substantial pure gestalt again. To the substance by the patent of the United States patent number 5,591,543, against it. The metallic oxide of a periodic table II group or the impurity of carbonate is mixing, and according to the artificer's explanation, the cycling act of the substance is regarded as the appropriate sake of the dry result of the electrolysis solution by an impurity. This invention persons conclude that existence of oxide and a carbonate gestalt is not required for achievement of the improvement in a recycling thing of the active substance of this invention. Instead of it, it is sure of the stability on the structure of the gestalt of the active substance of this invention about the character on the electrochemistry of a substance. This invention persons make comment [have / compared with the latter / the former / as compared with them of a patent of the United States patent number 5,591,543 / in phasing of the capacity of a substance, and capacity by this invention / far remarkable improvement] again.

[0091]As a result of the following Examples' 6–10 comparing the substance by this invention, and the substance open to the patent of the United States patent number 5,591,543, it checked that there was a difference like the above.

[0092]Compound $\text{Li}_{1.05}\text{nickel}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{2.10}$ by example 6 this invention, $\text{Li}_{1.10}\text{nickel}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.2}$. After being compounded using the process of a solid state, it was analyzed chemically (setting to Galbraith Labs Inc), and the number of mols of oxygen in a substance, nickel, cobalt, and magnesium was determined. Before analyzing, each compound was dried at 150 °C under the vacuum for 3 hours. The results of analysis were enumerated to the following table 4. Table 4 has pointed out that the number of the crystalline lattices of oxygen in each compound is generally equal the twice of the sum of the number of crystalline lattices of nickel, cobalt, and magnesium. The positive ion added now on parenthesis to the $\text{Li}_{1+x}\text{nickel}_{1-y}\text{MgN}_x\text{O}_{2(1+x)}$ substance of this invention of the whole periodic table II group checked occupying not the crystalline lattice of lithium but the crystalline lattice of a transition metal.

[0093]

[Table 4]

合成の目的とする組成	組成の分析結果 (重量%)	分析の示唆する化学式
$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{2.10}$	リチウム 6.98%	$\text{Li}_{1.05}(\text{NiCo})_{1.02}\text{Mg}_{0.045}\text{O}_{2.095}$
	ニッケル 43.90%	
	コバルト 14.68%	
	マグネシウム 1.09%	
$\text{Li}_{1.10}\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.2}$	リチウム 6.91%	$\text{Li}_{1.05}(\text{NiCo})_{1.02}\text{Mg}_{0.045}\text{O}_{2.195}$
	ニッケル 43.70%	
	コバルト 14.18%	
	マグネシウム 2.19%	

[0094]Example 7 charge, charge of substance $\text{Li}_{1.05}\text{nickel}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{2.10}$ by discharge curve this invention and $\text{Li}_{1.10}\text{nickel}_{0.75}\text{Co}_{0.225}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.2}$, and a discharge curve are shown in drawing 11. This curve was obtained by the constant current of current density A/cm² of 10micro, and the test cycle between 3.1 to 4.4V. Since the current value is small, as shown in the following formula, the voltage measured with the electrometer must be close to open-circuit voltage. The electrical resistance I of the current R= substance which passes along a $V_{\text{detected}} = V_{\text{opencircuit}} + IRI$ = substance Namely, when very small, As shown in $V_{\text{detected}} = V_{\text{opencircuit}}$ drawing 11, according to the increase in the quantity of magnesium also in the content (shown in the X-axis) of the same lithium, a voltage level becomes large. The measured voltage reflects this relation (for example, when it exists in nickel³⁺LiNi, 3.8 v). When it exists in nickel⁴⁺NiO₂, the oxidation state of the positive ion of 4.5V and a transition metal increases by increasing the divalent positive ion added in this invention substance. The oxidation state of a transition metal increases, only when a divalent positive ion occupies the crystalline lattice of a transition metal. therefore, the thing which can be further checked by this drawing 11 — substance $\text{Li}_{1+x}\text{nickel}_{1-y}\text{Mg}_y\text{N}_x\text{O}_{2(1+x)}$ of this invention — the divalent positive ion in 1+x is occupying the crystalline lattice of a transition metal.

[0095]Substance $\text{Li}_{1.03}\text{nickel}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_{2.06}$ by content this invention of the divalent cation in a negative electrode before and behind example 8 cycling, $\text{Li}_{1.05}\text{nickel}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{2.10}$. And the content of magnesium in the negative electrode formed from $\text{Li}_{1.10}\text{nickel}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.20}$. Before and after cycling, by an energy dispersion spectroscopic-analysis method (energy disperdiver spectrtoscopy, EDX). The magnesium content of a test, the negative electrode before cycling, and the negative electrode tested in other 30 cyclings (30 charge and discharge) is measured and determined. The result of EDX is shown in Table 5. The loss of the magnesium content was hardly observed in the doped negative electrode after cycling. Such a result suggests not losing the element of a periodic table II group in cycling. In contrast, the substance of a patent of the United States patent number 5,591,543,

There is the characteristic of the operation mode of disappearing in an electrolysis solution, in the form of alkaline earth carbonate (alkaline earth carbonate) and oxide which the element of the periodic table II group dissolved into cycling.

[0096]

[Table 5]

組成	測定の時期	EDXの結果 (原子%)
$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{2.08}$	サイクリングの前	Mg:4.47% Co:23.45% Ni:72.07%
	サイクリングの後	Mg:5.02% Co:23.58% Ni:71.40%
$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{2.10}$	サイクリングの前	Mg:8.98% Co:24.06% Ni:66.97%
	サイクリングの後	Mg:7.81% Co:23.50% Ni:68.69%
$\text{Li}_{1.10}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_{2.20}$	サイクリングの前	Mg:12.89% Co:22.24% Ni:64.87%
	サイクリングの後	Mg:12.53% Co:21.54% Ni:65.93%

[0097]The rechargeable battery which uses the negative-electrode substance enumerated to the divalent cation content table 5 in the electrolysis solution before and behind example 9 cycling, The magnesium content in the electrolysis solution (LiPF_6 of a 11.49% weight ratio, dimethyl carbonate of a 29.39% weight ratio, and ethylene carbonate of a 59.11% weight ratio) before and behind cycling is measured even to a ppm level with a method of chemical analysis. The result is shown in Table 6. In the negative electrode itself, the difference of the magnesium content in an electrolysis solution can hardly be accepted after cycling. The result of having tested the electrode after 30 cycles is also the same. this result -- substance Li -- the transition metal crystalline lattice in $1+x$ nickel $_{1-y}\text{M}_y\text{N}_x\text{O}_{2(1+x)}$ was occupied with magnesium and other divalent positive ions among cycling, and it was checked that it is not extracted from a negative electrode to an electrolysis solution.

[0098]

[Table 6]

被テスト負極の組成	電解液内のマグネシウム含量 (ppm)
元来の電解液	5.7
30サイクル後の電解液 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{2.08}$ 負極	7.9
30サイクル後の電解液 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{2.10}$ 負極	7.3
30サイクル後の電解液 $\text{Li}_{1.10}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_{2.20}$ 負極	7.1

[0099]As shown in Table 6, an increase slight to the magnesium content of an electrolysis solution is seen after cycling, but if it does not originate in a negative-electrode substance, it will be believed. It does not seem that it is related to improvement in the recycling efficiency of the tested substance that excessive magnesium exists in an electrolysis solution among cycling at it. First, if the original (initial) magnesium content in an electrolysis solution does not have addition of a divalent positive ion, it cannot remove the fading characteristic of a substance. Next, the increase in the magnesium content by the negative-electrode substance from the start is size on parenchyma from a little increases measured by the chemical analysis. For example, in $\text{Li}_{1.0}$ nickel $_{0.75}\text{Co}_{0.025}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_{2.22}$, the weight of the electrolysis solution used for the test cell was 1.0753g, and the weight of the negative electrode was 0.0112g. The weight of magnesium in 4.7883×10^{-4} g and an active substance of the weight of the activity physical properties in a negative electrode should be about 1.1025×10^{-4} g. Supposing all of magnesium sink in in an electrolysis solution, the weight of the magnesium measured should be set to about 102.53 ppm ($\text{g}/1.0753\text{g}$ of 1.1025×10^{-4}). The weight differences in the electrolysis solution of magnesium

before and behind cycling are 1.4 ppm slightly, and it is about 1% of all the magnesium contents of a negative-electrode substance. so, the magnesium which moves from a negative electrode to an electrolysis solution among cycling -- there is also nothing -- it is same.

[0100]The increase in the slight magnesium in which this invention persons were measured believes with what is within the limits of a test error. If the increase in magnesium in an electrolysis solution does not depend all on a test error, the source (source) of excessive magnesium will be a structure part of the cell probably assembled. The detergent containing one sort or the magnesium compound beyond it washes it for reuse.

[0101]As explained to the patent proposal of the United States patent number 5,591,543, the artificers of this proposal believe that that the compound of a periodic table group II element dissolves into an electrolysis solution during charge raises the cycling act of the substance open by the patent. The above-mentioned result has change of the magnesium content in the cell by this invention which carried out iterative cycles within the limits of an experiment error, and shows that it is not for a divalent cation to secede from a negative electrode and to dissolve in an electrolysis solution. So, the improvement in the capacity of the substance of this invention is not for the dissolution of group ion, and it will be rather based on the stability on structure with which the substance of this invention was strengthened.

[0102]The weight loss of the time-of-commencement substance in TGA analysis heat treatment of example 10 weight loss is used for the crystalline lattice of this invention substance becoming final and conclusive the amount of the position occupied by the divalent cation. In this invention, if magnesium ion occupies the crystalline lattice of nickel or cobalt, Based on theoretical atomic crystalline-lattice ratio Li:nickel(or Co):O=1:1:2, oxygen on chemicals calculation becomes twice the sums, such as nickel, cobalt, and magnesium, and becomes twice lithium. On the other hand, if the positive ion of magnesium occupies the crystalline lattice of lithium, oxygen on chemicals calculation will become only the sum of nickel and cobalt like the patent of the United States patent number 5,591,543. According to the patent of the United States patent number 5,591,543 in the reason, the quantity of lithium must be replaced by a divalent cation based on the balance of charge. That is because two lithium ions are replaced by a divalent cation like one magnesium. If nickel:Co:Mg=0.75:0.25:0.1 [as a case on explanation], when all magnesium positive ions are located in the crystalline lattice of nickel (or cobalt), a chemical formula becomes $\text{Li}_{1.10}\text{nickel}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.2}$. If all magnesium positive ions occupy a lithium crystal lattice corresponding to it, based on crystalline-lattice ratio charge balance, it will become proper chemical formula $\text{Li}_{\text{ag}}\text{nickel}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$. So, as a compound at the time of the start of $\text{LiOH-H}_2\text{O}$, nickel(OH)_2 , Co(OH)_2 , and Mg(OH)_2 a solid state method, Chemical formula $\text{Li}_{1.10}\text{nickel}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$ which this invention proposes should become effective. a solid state method -- compound $\text{Li}_{0.80}$ of a patent of the compound and United States patent number 5,591,543 -- the difference in the structure between $\text{nickel}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$ should be presented. It is magnesium of 0.1 in the molar fraction of the atom of the divalent cation dopant of the latter compound.

[0103]Generating of theoretical weight loss while compounding two sorts of compounds is calculated by the following method. In order to compound it 1 mol to

$\text{Li}_{1.10}\text{nickel}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.2}$, $\text{LiOH-H}_2\text{O}$ and 0.75-mol nickel(OH)_2 1.1 mol, 0.25 mol Co(OH)_2 , and 0.1-mol Mg(OH)_2 are needed theoretically. At namely, the reaction of $1.1 \text{ LiOH-H}_2\text{O} + 0.75\text{nickel(OH)}_2 + 0.25\text{Co(OH)}_2 + 0.1\text{Mg(OH)}_2 + \text{heat treatment} \rightarrow \text{Li}_{0.80}\text{nickel}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$ **.

At the time of a start, theoretically, the substance 144.78g should estimate 28.16% of weight loss calculatively, and should have 104.015 g of output.

[0104]To $\text{Li}_{0.80}\text{nickel}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$, the same reaction, that is, $0.8 \text{ LiOH-H}_2\text{O} + 0.75\text{nickel(OH)}_2 + 0.25\text{Co(OH)}_2 + 0.1\text{Mg(OH)}_2 + \text{heat treatment} \rightarrow \text{Li}_{0.80}\text{nickel}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$ -- a substance theoretically 96.302-g synthetic compounds in this case at the time of a 132.188-g start, [generate and] Calculative weight loss will be 27.15%.

[0105]The two above-mentioned reactions plotted the weight loss of operation which carried out in the laboratory and was measured by theory-of-heat gravimetric analysis (TGA) to drawing 12. All the actually produced weight changes were adjusted and enumerated to the following table 7 between the compound at the time of a start, and the output at the time of last.

[0106]

[Table 7]

推薦される 化学式	開始時化合物 の重量 (mg)	生成物の最終重 量 (mg)	観察による重量 の変化 (%)	計算による重量 変化 (%)
LiNi CoMgO	19.664	14.1479	28.05	28.16
LiNi CoMgO	18.7807	13.6665	27.23	27.15

[0107]The result depended on TGA enumerated to Table 7 affirmed the accuracy of the chemical formula of substance $\text{Li}_{1.10}\text{nickel}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.2}$ of this invention. Again TGA analysis by measurement of different weight loss under heat treatment. It searched for the difference in the structure between both the substances of $\text{Li}_{1.10}\text{nickel}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.2}$ of this invention, and $\text{Li}_{0.80}\text{nickel}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$ of a patent of the United States patent number 5,591,543 without the doubt. By checking the chemical formula of a substance, the position of the difference in weight loss or the divalent cation of a substance can also be checked. And the position of the divalent cation was also influenced by the quantity of the lithium added as a substance at the time of a start by TGA analysis, and, as a result, the difference in the structure between both the substances by the patent of this invention and the United States patent number 5,591,543 was ensured.

[0108]Substance $\text{Li}_{1.03}\text{nickel}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_{2.06}$ examined in comparison example 5 of example 11 electrochemistry performance, The graph of drawing 13 shows the performance on the electrochemistry of $\text{Li}_{1.05}\text{nickel}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{2.10}$ and $\text{Li}_{1.10}\text{nickel}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.20}$. Three kinds of substances show very good recycling efficiency and high capacity (150 or more mAh/g).

[0109]composition and electrochemical characteristics of example 12 $\text{Li}_{1.15}\text{NiMg}_{0.15}\text{O}_{2.3}$ — the conventional solid state processing as mentioned above, It was used for compounding the substance of this invention from substance $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ and the chemicals computational complexity of $\text{nickel}(\text{OH})_2$ and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ at the time of a start. After being ground and mixed with the substance, pestle, and earthenware mortar at the time of a start, it is heated at 800 ** in the air in a furnace on alumina crucible for 10 hours.

[0110]The electrochemistry character of this substance is indicated to be drawing 14 to 15. The function of the number of capacity cycles of a substance showed drawing 14. According to this figure, phasing of the substance is not carried out in 30 cycles to begin. It cannot be said as a phenomenon normal as undoped LiNiO_2 (namely, LiNiO_2 without the element of a periodic table II group). In order to search for the difference between LiNiO_2 both who do not have it added, dQ/dV of drawing 15 and each substance of 16 was indicated to be substance LiNiO_2 which had the element of a periodic table II group added as a function of V (potential of a cell). Drawing 15 shows the curve of the dQ/dV pair V of this invention substance $\text{Li}_{1.15}\text{NiMg}_{0.15}\text{O}_{2.3}$. Probably, it turns out that it expresses the thing of the substance in cycling which no change of a gestalt is in any way, and there is a difference remarkable among both if substance LiNiO_2 which is not doped [which was shown in drawing 16] contrasts with a shape change happening among cycling.

[0111]The negative electrode and Cork of substance $\text{Li}_{1.10}\text{nickel}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_{2.2}$ of

electrochemistry performance this invention of example $13\text{Li}_{1.10}\text{nickel}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_{2.2}$. Or the test cell from which the electrochemical cell containing a lithium anode is constituted by the above-mentioned procedure and which comprised this method was tested under several sorts of following different experimental conditions.

[0112]In the 1st test, 50 cycles of test cells having contained the Cork anode were tested by current density 0.50 mA/cm^2 among 4.4V from 3.1 . The capacity of the cell was plotted with the function of the number of cycles to drawing 17. The drawing shows a long time of the life of the electrochemical cell having contained the substance of this invention.

[0113]In the 2nd test, 50 cycles of test cells having contained the lithium anode were tested by current density 0.5 mA/cm^2 among 4.6V from 3.1 . The capacity of the cell was plotted as a function of the number of cycles to drawing 18. the time of the cycle of the cell in which the drawing contained the substance of this invention being carried out by high tension --- **** --- it is few or having the best voltage endurance is completely shown without phasing.

[0114]In the 3rd test, 100 cycles of test cells having contained the lithium anode were tested by 2.0 mA/cm^2 among 4.4V from 3.1 . The capacity of the cell was plotted as a function of the number of cycles to drawing 19. Even when the cycle of the cell in which the drawing contained the substance of this invention is carried out to ultra with high current density, it shows that good recycling efficiency is maintainable. A test cell can be thoroughly charged or discharged in 15 to 20 minutes. It is equivalent to C-rate of most 4C. Generally such high performance cannot be easily accompanied by high capacity and good recycling efficiency with such unusually high current density. So, the group of the substance by this invention carries out a lithium cell, and if much more possible, it closes the application to a car.

[0115]The usual chemical formula $\text{Li}_{1+x}\text{nickel}_{1-y}\text{MgN}_x\text{O}_{2(1+x)}$ (formula I) checked the effective thing to one group of the substance of this invention in the above-mentioned example. In addition, the above-mentioned example the divalent cation in the conclusion on this invention persons' theory, i.e., a specific group's (formula I) substance, It checked that occupied the crystalline lattice in the transition metal of the crystalline lattice of a substance, and it was different from the substance of a patent of the United States patent number 5,591,543 in a chemical formula, structure, and electrochemistry character etc.

[0116]The 2nd group of this invention substance who has chemical formula $\text{Li}_1\text{nickel}_{1-y}\text{MgN}_x\text{O}_p$ (formula II) differs also from substance $\text{Li}_{1-y}\text{Q}_{x/2}\text{ZO}_m$ of a patent of the United States patent number 5,591,543 (formula III) again. The chemical composition represented with three chemical formulas also differs. in the formula I --- the number of lithium atoms --- nickel and "M" --- the sum of the atomic number of a transition metal and "N" periodic table II group --- a phase --- it is equal. In a formula, the atomic number of "N" periodic table II group by which the number of lithium atoms spreads a phase etc. on the sum of the atomic number of nickel and the "M" transition metal is the independent parameter. In the formula III, there are few lithium atoms always than "Z" transition metal atom (nickel, cobalt, manganese, two-piece or it, with top should put Z together) number, and it depends for the number of "Q" periodic table II group A atoms on the number of lithium atoms.

[0117]To the electrochemistry character of the above-mentioned substance, the substance of the formula I usually shows the best performance, and the substance of the formula II ranks second to it. For example, as shown in drawing 20, The substance of the formulas I and II of this invention (presentation $\text{Li}_{1.10}\text{nickel}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_{2.2}$ and $\text{Li}_1\text{nickel}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_p$ ($2.1 \leq p \leq 2.2$) which are expressed with -O- and -**-, respectively.) having --- compared with the substance (it has presentation $\text{Li}_{0.8}\text{nickel}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_{2.0}$) of the formula III in the patent of the United States patent number 5,591,543, improvement remarkable in the amount of specific volume is accepted.

[0118]The positions occupied by the divalent cation also differ within the substance of the formula I, II, and III. For example, in the formula I, the number of oxygen crystalline lattices is twice the number of lithium crystal lattices, and is twice the sum of the crystalline lattice of a

nickel + "M" transition metal + "N" periodic table group II element. In the formula III, the number of oxygen crystalline lattices is twice the sum of the crystalline lattice of a nickel + "M" transition metal. The lithium crystal lattice in the formula III is occupied by the vacant lattice (empty lattice) of crystalline-lattice +X/2 of "N" periodic table II group atom of lithium +X/2 of (1-x). In the formula II, the number of oxygen crystalline lattices is not correctly presumed from a nominal chemical formula (nominal formula). The number of oxygen crystalline lattices will be 2 (1+ (X/2)), if it presumes, and the positive ion of X/2 of "N" periodic table II groups occupies a lithium crystal lattice and the positive ion of X/2 of periodic table II groups occupies a transition metal crystalline lattice, respectively, Or the number of oxygen crystalline lattices will be set to 2 (1+X), if the positive ion of all periodic table II groups occupies a transition metal crystalline lattice and it leaves the lithium vacant lattice of X. Even if it uses which case, the positive ion of X/2 of "N" periodic table II groups occupies the crystalline lattice of the transition metal layer in the substance of the formula II at least. And the cycling character of the substance of the formula II is considered to be a result which the positive ion of a periodic table II group fixes on a transition metal crystalline lattice by present pursuit.

[0119]Therefore, the substance limited by the formulas I and II of this invention is considered to be contained in the substance of the single group of general formula $\text{Li}_{1+x}\text{nickel}_{1-y}\text{M}_y\text{N}_x\text{O}_p$.

[0120];N as which M is chosen from titanium, vanadium, chromium, manganese, iron, cobalt, and aluminum among a formula Magnesium, When; $0 \leq X \leq Z/2$ ($1+Z/2 \leq P \leq 2(1+Z)$); M chosen from calcium, strontium, barium, and zinc is cobalt or manganese, When $0 \leq y \leq 1$; M is titanium, vanadium, chromium, or iron and $0 \leq y \leq 0.5$; M is aluminum, When $y \leq 0.4$; N is aluminum or calcium and $0 \leq Z \leq 0.25$; N is strontium, zinc, or barium, It should not think that the comparative example of this invention substance of the $0 < Z \leq 0.1$ above and them of a patent of the United States patent number 5,591,543 is exhausted now, but it is believed among various substances that many remarkable differences exist in addition.

[0121]

[Effect of the Invention]Therefore, it added to the transition metal crystalline lattice in the lithiated transition metal oxide which presents the R-3-m structure which stratified optimum dose of already restrained periodic table group II elements, and this invention persons got the substance with the new cycling act which improved, and other useful electrochemical characteristics. The above-mentioned example of the substance by this invention used magnesium as the dopant of a divalent cation on the principle, and used nickel and cobalt as the transition metal. Anyway, by optimum dose of lithium on chemicals calculation, and addition of the transition metal, this divalent cation occupied the transition metal crystalline lattice in R-3 m, and, as for the range of this invention, addition of these divalent cations was taken into consideration again. Especially the interexchangeable character of magnesium, calcium, strontium, and barium is clear. An equivalent advantageous effect is produced on the parenchyma which adds them to the substance of this invention. Titanium, vanadium, chromium, manganese, iron, cobalt, and aluminum can also guess the compatibility a transition metal and in principle. There is a compound of the United States patent number 5,264,201 as such a proof of compatibility, for example.

[0122]about this invention, if it knew well about the art of this direction, many change can be added, but it cannot deviate from the range and pneuma of this invention. Therefore, the claim written in addition is not limited to explanation of the above-mentioned specific example or others, and the claim should summarize rather the feature in which all patents of this invention are possible. It should be considered by it that the feature acquired by the above-mentioned change is also equivalent.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

Referring to the following drawings, if the above-mentioned example is read, he will be able to understand the feature of this invention, and the outstanding point still more easily.

[Drawing 1] It is structural drawing of the lithium nickel oxide (LiNiO_2) layer which has rhombohedron structure.

[Drawing 2] it was generated by the gel method -- powdered -- it is the pattern drawing diffracted through the X-rays of compound $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_p$ ($2.03 \leq p \leq 2.06$).

[Drawing 3] $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_p$ compounded by the gel method (-O-)

[External Character 1]

)、または $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$ (-■-) を負極物質として含む電気化学セル

It is the curvilinear figure plotted with the number of the amount of specific volume versus cycles.

[Drawing 4] It is the number of the amount of specific volume versus cycles about the electrochemical cell which contains $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{N}_{0.03}\text{O}_p$ ($2.03 < p < 2.06$) compounded by the gel method as a negative-electrode substance, and is PU.

[External Character 2]

ロットした曲線図で、その中のNはカルシウム (-■-)、ストロンチウム (-

O Point out - or barium (-**-).

[Drawing 5] it was compounded by the spray drying method -- powdered -- it is the pattern drawing diffracted through the X-rays of compound $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_p$ ($2.03 < p < 2.06$).

[Drawing 6] It is the curvilinear figure which plotted the electrochemical cell which contains $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_p$ ($2.03 \leq p \leq 2.06$) compounded by the spray drying method as a negative-electrode substance with the number of the amount of specific volume versus cycles.

[Drawing 7] it was compounded in the solid state process -- powdered -- it is the pattern drawing diffracted through the X-rays of compound $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_p$ ($2.03 \leq p \leq 2.06$).

[Drawing 8] It is the curvilinear figure plotted with the number of the amount of specific volume versus cycles of the electrochemical cell containing $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_p$ ($2.03 \leq p \leq 2.06$) compounded in the solid state process.

[Drawing 9] Drawing 9 (a) Three sorts of oxide by which - (c) was compounded in the solid state process, $\text{Li}_{1.03}\text{nickel}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_{2.06}$. It is the pattern drawing diffracted through the X-rays which show the character of the pure gestalt of $\text{Li}_{1.05}\text{nickel}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{2.10}$ and

$\text{Li}_{1.10}\text{nickel}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.2}$.

[Drawing 10] $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{M}$ respectively compounded in the solid state process

[External Character 3]

$\text{Mg}_{0.06}\text{O}_p$ (-■-)、 $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_p$ (-□-) あるいは LiNi

It is the curvilinear figure which plotted $0.75\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.20}\text{O}_p$ ($-x-$) with the number of the amount of specific volume versus cycles of the electrochemical cell included as a negative-electrode substance.

[Drawing 11] substance $\text{Li}_{1.05}\text{nickel}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{2.10}$ and $\text{Li}_{1.10}\text{nickel}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_{2.2}$ in open circuit voltage versus a charging and discharging cycle — it is the curvilinear figure plotted in the lithium content in $0.75\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_{2.2}$.

[Drawing 12] It is the curvilinear figure which plotted the temperature of $\text{Li}_{1.10}\text{nickel}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.2}$ (solid line) and $\text{Li}_{0.8}\text{nickel}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$ (dotted line) recorded during weight loss pair heat treatment obtained by TGA.

[Drawing 13] $\text{Li}_{1.03}\text{nickel}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_{2.06}$. It is the curvilinear figure which plotted $\text{Li}_{1.05}\text{nickel}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{2.10}$ and $\text{Li}_{1.10}\text{nickel}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.2}$ with the number of the amount of specific volume versus cycles of the electrochemical cell included as a negative-electrode substance.

[Drawing 14] It is the curvilinear figure plotted with the number of capacity versus cycles of substance $\text{Li}_{1.15}\text{NiMg}_{0.15}\text{O}_{2.3}$.

[Drawing 15] It is the curvilinear figure plotted by dQ/dV pair cell potential (V) of substance $\text{Li}_{1.15}\text{NiMg}_{0.15}\text{O}_{2.3}$.

[Drawing 16] It is the curvilinear figure plotted by dQ/dV pair cell potential (V) of the conventional substance LiNiO_2 .

[Drawing 17] $\text{Li}_{1.10}\text{nickel}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_{2.2}$ is used as a negative electrode, It is the curvilinear figure which plotted Cork with the number of the amount of specific volume versus cycles of the electrochemical cell used as the anode, and from 3.1 to 4.4V, a cycle voltage range is 50 cycle and current density is $0.50\text{mA}/[\text{cm}]^2$.

[Drawing 18] $\text{Li}_{1.10}\text{nickel}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_{2.2}$ is used as a negative-electrode substance, It is the curvilinear figure which plotted the electrochemical cell which used lithium as the anode with the number of capacity versus cycles, and from 3.1 to 4.6V, a cycle voltage range is 30 cycle and current density is $0.50\text{mA}/\text{cm}^2$.

[Drawing 19] $\text{Li}_{1.10}\text{nickel}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_{2.2}$ is used as a negative-electrode substance, It is the curvilinear figure which plotted the electrochemical cell which used lithium as the anode with the number of capacity versus cycles, and from 3.1 to 4.4V, a cycle voltage range is 100 cycle and current density is $2.0\text{mA}/\text{cm}^2$.

[Drawing 20] Negative-electrode substance $\text{Li}_{1.10}\text{nickel}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_{2.2}$. It is the curvilinear figure which plotted the electrochemical cell containing $\text{Li}_1\text{nickel}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_p$ ($2.1 \leq p \leq 2.2$) and $\text{Li}_{0.8}\text{nickel}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.0}$ with the number of the amount of specific volume versus cycles.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-310416

(43) 公開日 平成11年(1999)11月9日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 1 G 53/00

C 0 1 G 53/00

A

C 0 4 B 35/495

H 0 1 M 4/02

D

H 0 1 M 4/02

4/58

4/58

10/40

Z

10/40

C 0 4 B 35/00

J

審査請求 未請求 請求項の数29 O L (全 24 頁)

(21) 出願番号

特願平10-116703

(22) 出願日

平成10年(1998)4月27日

(71) 出願人 598055828

カーネギー メロン ユニバーシティ

Carnegie Mellon University

アメリカ合衆国, ペンシルバニア州15213,

ピッツバーグ, フォックスアベニュー5000

(72) 発明者 ブラシャント クムタ

アメリカ合衆国, ペンシルバニア州15213,

ピッツバーグ, #41, ベイヤードロード4

(74) 代理人 弁理士 八田 幹雄 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池の負極物質

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 リチウム負極物質を有する二次電池のサイクリング安定度、高い耐充電電圧、高いエネルギー密度を有するリチウムイオン二次電池負極物質。

【解決手段】 菱面体の R-3m 結晶構造を有するリチウム化した遷移金属酸化物に、選定した 2 価正イオンを適量添加し、全部あるいは一部分の 2 価正イオンに、遷移金属原子層の結晶構造内の結晶格子を占有せしめる。リチウム化した遷移金属酸化物はリチウムイオン二次セルの負極物質として使用できる。その物質は、それだけに限られないが、 $Li_{1-x}Ni_{1-x}M_xN_xO_{2(1-x)}$ と $Li_xNi_{1-x}M_xN_xO_2$ を含む、その中、遷移金属は、チタン、バナジウム、クロム、マンガ、鉄、コバルトおよびアルミニウムから選定する。N は周期律表 II 族の元素で、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムおよび亜鉛から選定する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム、酸素および少なくとも1つの遷移金属を含み、さらに結晶性物質(crystalline material)の原子層内にある、主に前記遷移金属原子が占有すべき結晶格子を占める2価の正イオンを含むことを特徴とする結晶性物質(crystalline material)。

【請求項2】 前記結晶性物質は、前記2価の正イオンが存在しないときは、主として単一形態のR-3m結晶構造を有することを特徴とする請求項1に記載の結晶性物質。

【請求項3】 前記リチウムの一部分は、可逆に前記結晶構造から除去できることを特徴とする請求項2に記載の結晶性物質。

【請求項4】 前記遷移金属層内にある前記2価の正イオンは、物質内の遷移金属イオンの酸化状態を促進することを特徴とする請求項3に記載の結晶性物質。

【請求項5】 前記2価の正イオンの存在する比率は、主に遷移金属原子によって占有される物質の結晶層内にある原子の全数をもとにした1~25%であることを特徴とする請求項3に記載の結晶性物質。

【請求項6】 前記比率は、3~15%の原子数比であることを特徴とする請求項5に記載の結晶性物質。

【請求項7】 前記2価の正イオンは、1つあるいは1つ以上の周期律表II族の元素のイオンであることを特徴とする請求項3に記載の結晶性物質。

【請求項8】 前記周期律表II族の元素は、アルカリ土類金属元素と亜鉛であることを特徴とする請求項7に記載の結晶性物質。

【請求項9】 前記アルカリ土類金属元素は、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムであることを特徴とする請求項8に記載の結晶性物質。

【請求項10】 前記遷移金属は、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルトおよびアルミニウムの中から1つあるいは1つ以上を選んだものであることを特徴とする請求項3に記載の結晶性物質。

【請求項11】 組成 $Li_{1-x} Ni_x M_z N_{1-x-z} O_p$ を有し、該組成中、

Mはチタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルトおよびアルミニウムから選ばれ；Nはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムおよび亜鉛から選ばれ；

$0 \leq x \leq z$ ；

$2(1+z/2) \leq p \leq 2(1+z)$ ；

Mがコバルトまたはマンガンであるとき、 $0 \leq y \leq 1$ ；

Mがチタン、バナジウム、クロムまたは鉄であるとき、

$0 \leq y \leq 0.25$ ；Mがアルミニウムであるとき、 $y \leq 0.4$ ；またNがマグネシウムまたはカルシウムである

とき、 $0 \leq z \leq 0.25$ ；Nがストロンチウム、亜鉛またはバリウムであるとき、 $0 \leq z \leq 0.1$ ；であることを特徴とする請求項1に記載の結晶性物質。

【請求項12】 組成 $Li_{1-x} Ni_x M_z N_{1-x-z} O_p$ を有し、該組成中、

Mは、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルトおよびアルミニウムから選ばれ；Nは、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムおよび亜鉛から選ばれ；Mがコバルトまたはマンガンであるとき、 $0 \leq y \leq 1$ ；Mがチタン、バナジウム、クロムまたは鉄であるとき、 $0 \leq y \leq 0.5$ ；Mがアルミニウムであるとき、 $y \leq 0.4$ ；またNがマグネシウムまたはカルシウムであるとき、 $0 \leq x \leq 0.25$ ；Nがストロンチウム、バリウムまたは亜鉛であるとき、 $0 \leq x \leq 0.1$ ；であることを特徴とする請求項11に記載の結晶性物質。

【請求項13】 組成 $Li_{1-x} Ni_x M_z N_{1-x-z} O_p$ を有し、該組成中、Mはチタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルトおよびアルミニウムから選ばれ；Nは、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムおよび亜鉛から選ばれ；Mがコバルトまたはマンガンであるとき、 $0 \leq y \leq 1$ ；Mがチタン、バナジウム、クロムまたは鉄であるとき、 $0 \leq y \leq 0.5$ ；Mがアルミニウムであるとき、 $y \leq 0.4$ ；またNがマグネシウムまたはカルシウムであるとき、 $0 \leq x \leq 0.25$ ；Nがストロンチウム、バリウムまたは亜鉛であるとき、 $0 \leq x \leq 0.1$ 、そして $2(1+x/2) \leq p \leq 2(1+x)$ ；であることを特徴とする請求項12に記載の結晶性物質。

【請求項14】 請求項1に記載の物質を含む負極であることを特徴とする電気化学セルの負極。

【請求項15】 請求項11に記載の物質を含むことを特徴とする請求項14に記載の負極。

【請求項16】 請求項12に記載の物質を含むことを特徴とする請求項15に記載の負極。

【請求項17】 請求項13に記載の物質を含むことを特徴とする請求項15に記載の負極。

【請求項18】 請求項14に記載の構成を有する負極と、前記負極と相溶する正極と、前記正極と相溶する電解液とを含むことを特徴とするリチウムイオン二次セル。

【請求項19】 請求項15に記載の構成を有する前記負極を含むことを特徴とする請求項18に記載のリチウムイオン二次セル。

【請求項20】 請求項16に記載の構成を有する前記負極を含むことを特徴とする請求項18に記載のリチウムイオン二次セル。

【請求項21】 請求項17に記載の構成を有する前記負極を含むことを特徴とする請求項18に記載のリチウムイオン二次セル。

【請求項22】 その製造プロセスにおいて、a. 少なくともある量のリチウムを含む物質、ある量の遷移金属を含む物質、およびある量の少なくとも1つの

周期律表II族元素の原子を含む物質を結合させて、これにより均一な固体を生成する手順と、

b. 前記均一な固体を熱処理し、もって前記の少なくとも1つの周期律表II族元素の原子を含む活性結晶リチウム遷移金属酸化物を生成し、前記活性物質内に前記の少なくとも1つの周期律表II族元素の前記原子に、前記活性物質の結晶層内の遷移金属原子が主に占めていた結晶格子を占有せしむるよう、前記の量を選定するなどの手順を含むことを特徴とするリチウム遷移金属酸化物結晶性物質の製造プロセス。

【請求項23】 前記の結合させる手順は、

a. 前記の量を少なくとも1つの溶剤に溶解し、もって均一な溶液を提供する手順と、

b. 絶え間ない攪拌により、前記溶剤を前記均一な溶液から除去しながら、前記均一な溶液を乾燥させて、前記均一な固体を提供する手順と、を含むことを特徴とする請求項22に記載のプロセス。

【請求項24】 前記の結合させる手順は、

a. 前記の量を少なくとも1つの溶剤に溶解し、もって均一な溶液を提供する手順と、

b. 噴霧ノズルを通じて前記均一な溶液を室内にスプレイし、前記室内の温度を前記溶剤の乾燥温度以上に保持して前記溶剤を蒸発せしめて、粉末状の前記均一な固体を提供する手順と、を含むことを特徴とする請求項22に記載のプロセス。

【請求項25】 前記の結合させる手順中、前記リチウムを含有する物質とは水酸化リチウム (lithium hydroxide) を含む物質で、前記結合させる手順は、

a. 前記の量の水酸化リチウムと前記の量の遷移金属を含む物質を、1つの有機溶剤に溶解し、リチウムを含む溶液を生成する手順と、

b. 前記周期律表II族元素を含む物質の水溶液を準備する手順と、

c. 前記水溶液と前記リチウムを含む溶液を共に混合する手順と、

d. ゲル化が起こるまで前記混合物を放置してゲルを提供する手順と、

e. 前記ゲルを乾燥させて前記均一な固体を得る手順と、

を含むことを特徴とする請求項22に記載のプロセス。

【請求項26】 前記少なくとも1つの周期律表II族元素の原子を含む、前記活性結晶リチウム遷移金属酸化物は請求項11に記載の組成を有することを特徴とする請求項22に記載のプロセス。

【請求項27】 前記少なくとも1つの周期律表II族元素の原子を含む、前記活性結晶リチウム遷移金属酸化物は請求項12に記載の組成を有することを特徴とする請求項26に記載のプロセス。

【請求項28】 前記少なくとも1つの周期律表II族元素の原子を含む、前記活性結晶リチウム遷移金属酸化物

質は請求項13に記載の組成を有することを特徴とする請求項26に記載のプロセス。

【請求項29】 その製造プロセスにおいて、請求項14に記載の組成を有する負極と、前記負極と相溶する正極、および前記負極と相溶する電解液からセルを構成することを特徴とするリチウムイオン二次セルの製造プロセス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10 【発明の属する技術分野】本発明は、電池の負極物質の改良に関するものである。特に菱面体のR-3m結晶構造(rhombohedral R-3m crystal structure)を有し、少なくとも1種の周期律表II族に属する正イオンの添加によりドーパされた、リチウム遷移金属酸化物負極物質に関するものである。本発明による負極物質は、一巡の放電と充電サイクルにおいて、高い容量と電圧に対する耐久性や抑制された比容量のフェージングを示すものである。

【0002】

20 【従来の技術】現今、ポータブルコンピューター、セルラー式電話やポータブル電子器具の不断增加する需要に対応するため、改良された再充電可能な電池の需要も増加の一途にある。再充電可能な電池はまた、二次電池と呼称され、基本的には負極と、正極と、負極と正極間に介在する液状電解質、あるいはその他の物質を含み、かつ負極と正極間に、イオンの移動を許容するものである。性能として再充電可能な電池に要求されるものは、高い容量、良好なサイクル性、および電圧に対する高い耐久性である。

30 【0003】充電可能な電池の容量は、mAh/gの単位で計測され、それは単位重量の物質が生成可能な電荷である。再充電可能な電池のサイクル性はまた“サイクル行為”あるいは“サイクル寿命”として知られ、一巡の放電一再充電サイクルコースにおいて、電池容量の減少、あるいはフェージング率に対する計測である。リサイクル性は特定された放電一再充電サイクルコースにおいて、減少した容量の平均パーセンテージとして代表されてもよい。高いサイクル性は、電池の可使用寿命に対する直接の判定であり、また、電池の生産と消費側の最終コストが高い場合、特に重要な性質となる。再充電可能な電池の電圧耐久性は代表的にボルトの単位で計測され負極物質構造の完璧を損傷しないで、電池が充電できる電圧の最高制限として代表される。それ故、比較的高い電圧耐久性を有する電池は、高い電圧まで充電された場合も、低い電圧に充電された場合も同様に良好な容量のフェージング性を発揮する。高い電圧まで充電された電池は、高い容量とエネルギー密度を産出できる故、より高い電圧耐久性は電池として望ましい。電池のエネルギー密度は、放電過程において、活性負極物質の単位重量が放出し得る、電池の正味の(net)エネルギーであ

る。正味のエネルギーは、物質の単位重量当たりの電圧と電荷の乗積として表現され、式； $E = (1/M) \int V(q) dq$ で計算され、 N がストロンチウム、亜鉛またはバリウムであるとき、 $0 \leq z \leq 0.1$ とされる。上の式で M は、負極の活性物質の重量、 Q は放電後の正味の電荷、そして $V(q)$ は q の関数として表された電圧である。高いエネルギー密度を含んだ一定重量の電池は、一定とした応用範囲ではより高いエネルギーを放出する故、高いエネルギー密度を有する方が望ましい。

【0004】再充電可能な電池の市場における漸次向上する商業上への要望として、既往の性質上の改善が挙げられ、それは現在の電池に勝る、実質上の利点となる。それ故、再充電可能な電池の負極物質に対する改善は、積極に続けられている。

【0005】再充電可能な電池の群(family)に属するリチウムイオン再充電可能な電池には、負極としてリチウム基の結晶性物質を含んでいる。負極物質の結晶格子はリチウムイオンに構造上の骨組(frame work)を提供する。リチウムイオンは負極の結晶の骨組内に挿入(インサート)したり、または脱離することができる。それ故、負極物質はリチウムイオン再充電可能な電池内においての、“活性”物質として見られる。充電中リチウムイオンは負極物質から移動され、正極内に堆積、あるいはインターカレート(intercale)する(正極の形態による)。放電中リチウムイオンは負極物質内に復帰、インターカレートし、電池端子間の電気の流れを容易にする。充電と放電のサイクル中、活性物質を含む負極は、反応の可逆性を保持するため、如何なる構造上の顕著な変化も許されない。放電中反応の可逆性を許容し、またリチウムイオンが繰り返し負極物質内に復帰してインターカレートできるのは、負極物質の結晶構造の安定によるものである。電池の性能は負極物質の成分によるところ甚大であることを知らねばならない。それはまた直接に電池の比容量、エネルギー密度、電流能力やリサイクル性に影響する。

【0006】リチウムイオン電池の群には、負極にリチウム遷移金属酸化物の成分よりなるものを含む。一般に負極物質として用いられるリチウム遷移金属酸化物にはリチウム・マンガン・オキシド・スピネル(スピネル骨格構造の $LiMn_2O_4$)、リチウム・ニッケル・オキシド($LiNiO_2$)およびリチウム・コバルト・オキシド($LiCoO_2$)などがある。それら物質の全部は上掲のリチウムイオンの可逆性トランスファーにより作動する。放電のリサイクル中、リチウムイオンは負極より移動され、正極に堆積するか、またはインターカレートし、負極の本来の構造を殆ど損なわない。放電中リチウムイオンは即刻負極に復帰してインターカレートする。通常のリチウム遷移金属酸化物はリチウムに対して、高い電圧(3.8~4Vまで)を示し、また高いエネルギー密度を提供する。これは小さい分子量による

ためである。

【0007】表1に $LiMn_2O_4$ 、 $LiNiO_2$ および $LiCoO_2$ の負極物質のエネルギー密度を列挙した。正極にはコークを使用し、これはk.Brandt氏のSolid State Ionics 69 (1994)、第173~183頁より転載したものである。表1には同時に、リサイクル性、製造コストおよび一般の電池製造技術に通用される技術をもとにした、物質の合成の難易度などをもランクした。

【0008】

【表1】

物質	エネルギー密度 (Wh/kg)	リサイクル性	コスト	合成化の 難易度
$LiCoO_2$	276	良	高	易
$LiNiO_2$	321	不良	中	難
$LiMn_2O_4$	305	中	低	中

【0009】三種の物質の中、 $LiMn_2O_4$ と $LiNiO_2$ は、明らかに製造コストが低く、環境汚染に対する衝撃も $LiCoO_2$ に比べて軽い。しかし $LiMn_2O_4$ と $LiNiO_2$ のリサイクル行為の矛盾性は、今日これらの応用を制限する。もし $LiMn_2O_4$ と $LiNiO_2$ のリサイクル性が向上できれば、これら物質のリチウムイオン再充電可能な電池の負極物質として、 $LiCoO_2$ に代わる可能性がないとも云えない。

【0010】リチウム遷移金属酸化物から誘導された、リサイクル性の安定度を向上させる方法として、周期律表にあるこれら以外の元素を添加することである。ある例では、例えば、ドーブされない化合物、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiNiO_2$ および $LiCoO_2$ の化学計算上の数字が示す結晶構造の変化は、その結果において物質の電気化学上の性質の向上が認められた。

【0011】R. J. Gummow et al, the Solid State Ionics (69), 第59~67頁に登載された“Improved Capacity Retention in Rechargeable 4v Lithium/Lithium-Manganese Oxide (Spinel) Cell”に適量のリチウムを $LiMn_2O_4$ に添加して、物質のサイクリング行為を向上させることを示唆している。この参考文献はまた、マグネシウムあるいは亜鉛を $LiMn_2O_4$ 中に添加して、一部分のマグネシウムの代理とすればサイクリング行為の向上をきたすとも示唆している。いずれにしても、物質のサイクリング性の安定度は向上するが、マグネシウムやジンをドーブした $LiMn_2O_4$ のスピネル(Spinel)物質の比容量は小さく、90~105mAh/gの範囲内にある。

【0012】米国特許番号5,264,201に公開された内容を全部ここに披露する。これによれば、向上されたサイクリング安定度を有する物質は式 $Li_xNi_{1-x}M_2O_4$ で代表され、その中 x は約0.8と1.0間にあり、 M は1かまたは1以上のコバルト、鉄、チタ

ン (titanium)、マンガン (manganese)、クロム (chromium)、およびバナジウム (vanadium) で、 $y \leq 0.2$ 、但し、コバルトでは $y \leq 0.5$ であるとする。純粋な $LiNiO_2$ の場合、実質上純粋なリチウムと実質上純粋なニッケルの金属原子層は、交互に実質上の純粋な酸素層の間に積在する。化学計算上のリチウムが 0.1 より減少すると、ニッケル原子はリチウム原子層の中に混入して、リチウム原子のインターカレーションの減退 (de intercalation) を差し止める。米国特許番号 5, 264, 201 の特許の発明者は、 x を上記の範囲に保持すれば、ニッケル原子の量は実質上リチウムのデイ・インターカレーションの能力を減少させる程には混入されないと示唆している。米国特許番号 5, 264, 201 の特許の示唆するところの異なった化学計算上の置換と調整は、ある程度純 $LiNiO_2$ 物質に勝る向上を呈示しているが、向上された物質は、未だ $LiCoO_2$ 物質のサイクリング性の安定度を提供する程には至らない。また、米国特許番号 5, 264, 201 の特許の物質も、信ずるに足りる顕著な電圧耐久性の性能を有していない。応用性に至ってはなおさらである。

【0013】米国特許番号 5, 591, 543 に公開された内容を全部ここに披露して参考に供しよう。それによれば、 $Li_{1-x}Q_{x/2}ZO_2$ により合成されるリチウムイオン負極物質の群中、 Z はコバルト、ニッケル、マンガン、鉄およびバナジウムなどから選択された 1 つの遷移金属で、 Q は周期律表 II 族の元素群から選択された、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム (Strontium) およびバリウムなどで、 m は 2 あるいは 2.5 で Z の同一性による。米国特許番号 5, 591, 543 の特許の発明者は、合成中 Q 元素の酸化物、あるいは炭酸塩化合物の添加は、 Q^{2+} 正イオンが $LiCoO_2$ 格子内でのリチウム結晶格子内に結合し、一面残存する QO あるいは QCO 化合物は、完成された負極内にその形のまま混在すると提示している。サイクリング中、周期律表 II 族の酸化物と炭酸化合物の溶解作用は、電解質の緩衝作用となり、かつ電解液中の水と酸不純物 (acid impurities) と反応して、乾燥剤として機能する。米国特許番号 5, 591, 543 の特許の発明者は、かれらが物質のリサイクル性の向上を、周期律表 II 族の酸化物や炭酸塩の乾燥作用の功に帰したようである。

【0014】米国特許番号 5, 591, 543 の特許の第 4、6 および 8 図に示すように、該発明案で提示した物質を、負極に使用した二次電池は、4.2 V まで充電できるとしている。これではより高い充電電圧に耐え得るリチウム遷移金属酸化物の負極物質を開発する必要があるが未だ残されている。まず、その 4.2 V 以上の電圧で充電できる物質は、より高い容量とエネルギー密度を有するものでなければならない。上記の説明のように、このような向上された性能は、応用上で顕著な利益を提供する。その上、近來の R 3m (ここでは、R-3m と表示

する) 結晶構造を有する負極物質は、4.2~4.3 V 以上の電圧で充電されたとき、不安定となる。充電中

(4.2~4.3 V の範囲) 負極物質内のリチウム内容物の濃度がある一定値まで希薄化したとき、物質内で構造上の変化が起こり、それがこれらの物質のフェージング特性を劣化させる。それ故、負極物質が約 4.2 V の充電に耐え得る能力は、重要な特性の一つである。もし負極物質が従來の負極物質に比べてより高い電圧の反覆する充電に耐え得るならば、放電の時、この改善された物質はより高い容量を提供し得る。

【0015】それ故、上記の発明は、あるいは近來の二次電池の構造に関する研究の成果なるサイクリングの安定度や他の電気化学上の性質の改善を検討した場合、未だリチウム・イオン負極物質のサイクリング安定度、より高い耐充電電圧あるいは他の電気化学上の性質の向上などに関して、なお一層努力の必要があると痛感せざるを得ないであろう。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、リチウムイオン負極物質を有する二次電池のサイクリング安定度、高い耐充電電圧、高いエネルギー密度、その他の電気化学上の性質の向上を期すもので、菱面体の R-3m 結晶構造を有するリチウム遷移金属酸化物負極物質に、少なくとも一種の周期律表 II 族に属する正イオンの添加によりドーピングして、その目的を達成する。

【0017】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための本発明は、各請求項毎に次のように構成される。

【0018】請求項 1 に記載の発明は、リチウム、酸素および少なくとも 1 つの遷移金属を含み、さらに結晶性物質 (すなわち、結晶質のものをいい、英語表記すれば、crystalline material となるものである。本明細書中において同じ。) の原子層内にある、主に前記遷移金属原子が占有すべき結晶格子を占める 2 価の正イオンを含むことを特徴とする結晶性物質である。

【0019】請求項 2 に記載の発明は、前記結晶性物質は、前記 2 価の正イオンが存在しないときは、主として単一形態の R-3m 結晶構造を有することを特徴とする請求項 1 に記載の結晶性物質である。

【0020】請求項 3 に記載の発明は、前記リチウムの一部分は、可逆に前記結晶構造から除去できることを特徴とする請求項 2 に記載の結晶性物質である。

【0021】請求項 4 に記載の発明は、前記遷移金属層内にある前記 2 価の正イオンは、物質内の遷移金属イオンの酸化状態を促進することを特徴とする請求項 3 に記載の結晶性物質である。

【0022】請求項 5 に記載の発明は、前記 2 価の正イオンの存在する比率は、主に遷移金属原子によって占有される物質の結晶層内にある原子の全数をもとにした 1~25% であることを特徴とする請求項 3 に記載の結晶

性物質である。

【0023】請求項6に記載の発明は、前記比率は、3～15%の原子数比であることを特徴とする請求項5に記載の結晶性物質である。

【0024】請求項7に記載の発明は、前記2価の正イオンは、1つあるいは1つ以上の周期律表II族の元素のイオンであることを特徴とする請求項3に記載の結晶性物質である。

【0025】請求項8に記載の発明は、前記周期律表II族の元素は、アルカリ土類金属元素と亜鉛であることを特徴とする請求項7に記載の結晶性物質である。

【0026】請求項9に記載の発明は、前記アルカリ土類金属元素は、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムであることを特徴とする請求項8に記載の結晶性物質である。

【0027】請求項10に記載の発明は、前記遷移金属は、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルトおよびアルミニウムの中から1つあるいは1つ以上を選んだものであることを特徴とする請求項3に記載の結晶性物質である。

【0028】請求項11に記載の発明は、組成 $Li_{1-x} Ni_{1-x} M_x N_z O_{2(1+x)}$ を有し、該組成中、Mはチタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルトおよびアルミニウムから選ばれ；Nはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムおよび亜鉛から選ばれ； $0 \leq x \leq z$ ；

$2(1+z/2) \leq p \leq 2(1+z)$ ；Mがコバルトまたはマンガンであるとき、 $0 \leq y \leq 1$ ；Mがチタン、バナジウム、クロムまたは鉄であるとき、 $0 \leq y \leq 0.25$ ；Mがアルミニウムであるとき、 $y \leq 0.4$ ；またNがマグネシウムまたはカルシウムであるとき、 $0 \leq z \leq 0.25$ ；Nがストロンチウム、亜鉛またはバリウムであるとき、 $0 \leq z \leq 0.1$ ；であることを特徴とする請求項1に記載の結晶性物質である。

【0029】請求項12に記載の発明は、組成 $Li_{1-x} Ni_{1-x} M_x N_z O_{2(1+x)}$ を有し、該組成中、Mは、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルトおよびアルミニウムから選ばれ；Nは、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムおよび亜鉛から選ばれ；Mがコバルトまたはマンガンであるとき、 $0 \leq y \leq 1$ ；Mがチタン、バナジウム、クロムまたは鉄であるとき、 $0 \leq y \leq 0.5$ ；Mがアルミニウムであるとき、 $y \leq 0.4$ ；またNがマグネシウムまたはカルシウムであるとき、 $0 \leq x \leq 0.25$ ；Nがストロンチウム、バリウムまたは亜鉛であるとき、 $0 \leq x \leq 0.1$ ；であることを特徴とする請求項11に記載の結晶性物質である。

【0030】請求項13に記載の発明は、組成 $Li_{1-x} Ni_{1-x} M_x N_z O_{2(1+x)}$ を有し、該組成中、Mはチタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルトおよびアル

ミニウムから選ばれ；Nは、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムおよび亜鉛から選ばれ；Mがコバルトまたはマンガンであるとき、 $0 \leq y \leq 1$ ；Mがチタン、バナジウム、クロムまたは鉄であるとき、 $0 \leq y \leq 0.5$ ；Mがアルミニウムであるとき、 $y \leq 0.4$ ；またNがマグネシウムまたはカルシウムであるとき、 $0 \leq x \leq 0.25$ ；Nがストロンチウム、バリウムまたは亜鉛であるとき、 $0 \leq x \leq 0.1$ 、そして $2(1+x/2) \leq p \leq 2(1+x)$ ；であることを特徴とする請求項12に記載の結晶性物質である。

【0031】請求項14に記載の発明は、請求項1に記載の物質を含む負極であることを特徴とする電気化学セルの負極である。

【0032】請求項15に記載の発明は、請求項11に記載の物質を含むことを特徴とする請求項14に記載の負極である。

【0033】請求項16に記載の発明は、請求項12に記載の物質を含むことを特徴とする請求項15に記載の負極である。

20 【0034】請求項17に記載の発明は、請求項13に記載の物質を含むことを特徴とする請求項15に記載の負極である。

【0035】請求項18に記載の発明は、請求項14に記載の構成を有する負極と、前記負極と相溶する正極と、前記正極と相溶する電解液とを含むことを特徴とするリチウムイオン二次セルである。

【0036】請求項19に記載の発明は、請求項15に記載の構成を有する前記負極を含むことを特徴とする請求項18に記載のリチウムイオン二次セルである。

30 【0037】請求項20に記載の発明は、請求項16に記載の構成を有する前記負極を含むことを特徴とする請求項18に記載のリチウムイオン二次セルである。

【0038】請求項21に記載の発明は、請求項17に記載の構成を有する前記負極を含むことを特徴とする請求項18に記載のリチウムイオン二次セルである。

【0039】請求項22に記載の発明は、その製造プロセスにおいて、

a. 少なくともある量のリチウムを含む物質、ある量の遷移金属を含む物質、およびある量の少なくとも1つの周期律表II族元素の原子を含む物質を結合させて、これにより均一な固体を生成する手順と、

b. 前記均一な固体を熱処理し、もって前記の少なくとも1つの周期律表II族元素の原子を含む活性結晶リチウム遷移金属酸化物を生成し、前記活性物質内に前記の少なくとも1つの周期律表II族元素の前記原子に、前記活性物質の結晶層内の遷移金属原子が主に占めていた結晶格子を占有せしむるよう、前記の量を選定するなどの手順を含むことを特徴とするリチウム遷移金属酸化物結晶性物質の製造プロセスである。

50 【0040】請求項23に記載の発明は、前記の結合さ

せる手順は、

- a. 前記の量を少なくとも1つの溶剤に溶解し、もって均一な溶液を提供する手順と、
- b. 絶え間ない攪拌により、前記溶剤を前記均一な溶液から除去しながら、前記均一な溶液を乾燥させて、前記均一な固体を提供する手順と、を含む請求項22に記載のプロセスである。

【0041】請求項24に記載の発明は、前記の結合させる手順は、

- a. 前記の量を少なくとも1つの溶剤に溶解し、もって均一な溶液を提供する手順と、
- b. 噴霧ノズルを通じて前記均一な溶液を室内にスプレーし、前記室内の温度を前記溶剤の乾燥温度以上に保持して前記溶剤を蒸発せしめて、粉末状の前記均一な固体を提供する手順と、を含むことを特徴とする請求項22に記載のプロセスである。

【0042】請求項25に記載の発明は、前記の結合させる手順中、前記リチウムを含有する物質とは水酸化リチウム (lithium hydroxide) を含む物質で、前記結合させる手順は、

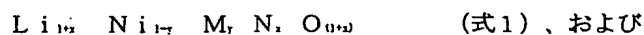
- a. 前記の量の水酸化リチウムと前記の量の遷移金属を含む物質を、1つの有機溶剤に溶解し、リチウムを含む溶液を生成する手順と、
- b. 前記周期律表II族元素を含む物質の水溶液を準備する手順と、
- c. 前記水溶液と前記リチウムを含む溶液を共に混合する手順と、
- d. ゲル化が起こるまで前記混合物を放置してゲルを提供する手順と、
- e. 前記ゲルを乾燥させて前記均一な固体を得る手順と、を含むことを特徴とする請求項22に記載のプロセスである。

【0043】請求項26に記載の発明は、前記少なくとも1つの周期律表II族元素の原子を含む、前記活性結晶リチウム遷移金属酸化物は請求項11に記載の組成を有することを特徴とする請求項22に記載のプロセスである。

【0044】請求項27に記載の発明は、前記少なくとも1つの周期律表II族元素の原子を含む、前記活性結晶リチウム遷移金属酸化物は請求項12に記載の組成を有することを特徴とする請求項26に記載のプロセスである。

【0045】請求項28に記載の発明は、前記少なくとも1つの周期律表II族元素の原子を含む、前記活性結晶リチウム遷移金属酸化物は請求項13に記載の組成を有することを特徴とする請求項26に記載のプロセスである。

*



で、Mは、遷移金属であるチタン、バナジウム、クロ

* 【0046】請求項29に記載の発明は、その製造プロセスにおいて、請求項14に記載の組成を有する負極と、前記負極と相溶する正極、および前記負極と相溶する電解液からセルを構成することを特徴とするリチウムイオン二次セルの製造プロセスである。

【0047】本発明の改良された二次電池の負極物質は、リチウム遷移金属酸化物で形成され、菱面体のR-3m結晶構造を有し、2価の正イオンが添加されている。2価の正イオンの添加物として、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムあるいは亜鉛の中から選ぶのを上策とする。選ばれた2価の正イオンのドーパント(dopant)の添加量は、ドーパント原子の全部あるいは一部が遷移金属原子が占めるべき結晶格子を占有する。本発明によるドーパされたリチウム遷移金属酸化物は、例えば、ドーパされたリチウム・ニッケル酸化物、リチウム・コバルト酸化物あるいはリチウム・ニッケル・コバルト酸化物等のように、2価の正イオン・ドーパント原子の全部あるいは一部がニッケル・コバルト、ニッケルおよび/またはコバルト正イオンが、各々未ドーパ時に占めるべき結晶格子を占有する。本発明によるドーパされたリチウム遷移金属酸化物は、リチウムイオン二次電池の負極として形成され得る。この目的で使用されるときは高容量、良好なリサイクル性と耐高電圧性(少なくとも4.4Vまで)の性能が期待できる。

【0048】本発明による方法と運用をもとにした研究と解明された事実で本発明者らは、結晶格子の遷移金属層内の全部の原子数を基準にした2価の正イオンドーパントを約1~25atomパーセント範囲内で添加すれば、このような負極物質を有する二次電池は、ドーパされない負極物質の二次電池に比べて、より優秀な電気化学上の性質を有することを信じて疑わない次第である。尚一層向上された性質は、上記と同様、結晶格子の遷移金属層内の全部の原子数を基準にした2価の正イオンドーパントを、今度は約3~15atomパーセント範囲内に制限した場合に出現する。本発明者たちは、主としてR-3mの結晶構造を有し、周期律表II族のドーパントを含まないリチウム遷移金属酸化物は、本発明で示唆するように、周期律表II族のドーパントを添加するならば、その性質の向上を予期できると結論する。特別な同一物および物質内に添加する1つないし数個の遷移金属原子は、未ドーパのリチウム化遷移金属酸化物が単一形態または主に単一形態のR-3mの結晶構造であるかにより決定される。

【0049】本発明によるドーパされたリチウム遷移金属酸化物は、下記の式で代表される、2つのグループのものを含むが、必ずしもこれに限定されない。すなわち、

ム、マンガン、鉄、コバルトおよびアルミニウムの中の

1つあるいは1つ以上；Nは、周期律表II族の元素であるマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムおよび亜鉛の1つを選定；Mがコバルトあるいはマンガンのときは、 $0 \leq y \leq 1$ ；Mがチタン、バナジウム、クロムまたは鉄のとき、 $0 \leq y \leq 0.5$ ；Mがアルミニウムのとき、 $y \leq 0.4$ ；Nがマグネシウムまたはカルシウムのとき、 $0 < x \leq 0.25$ ；Nがストロンチウム、バリウムまたは亜鉛のとき、 $0 < x \leq 0.1$ ；その中、 $2(1+x/2) \leq p \leq 2(1+x)$

上記のx、yの変数の範囲は、本発明者たちの観察と各種遷移金属と2価の正イオンの添加量が、母系の $LiNiO_2$ 構造内において、通常の可溶解度をもとにして決定した。

【0050】本発明者たちは、上記の2つの式より代表されるドーブされたリチウム・ニッケル遷移金属酸化物内は、本発明の一部分に過ぎず、全部または一部分の周期律表II族の2価の正イオンは結晶内の遷移金属層の結晶格子を占有することを発見した。本発明による $Li_{1-x}Ni_{1-y}M_yN_zO_{2(p-q)}$ と $Li_{1-x}Ni_{1-y}M_yN_zO$ 物質の合成式と米国特許番号5,591,543による $Li_{1-x}Ni_{1-y}M_yN_zO$ 物質の合成式との間の明白な相違に加えて、本発明による2価の正イオンの遷移金属層内の存在は、直ちに本発明の物質と米国特許番号5,591,543の特許によるそれとを判別する。米国特許番号5,591,543の特許の物質においては、アルカリ土類ドーパント(alkaline earth dopants)が一部分リチウム層に存留し、一部分酸化物と炭酸塩の形で成形した負極に内含される。さらに本発明者たちは、本発明による物質の強化された性質は、米国特許番号5,591,543の特許のそれと比べて、2価の正イオンが遷移金属の結晶格子内に入在することによるものと確信する。

【0051】本発明による2価の正イオンで遷移金属の結晶格子をドーブすることは、結晶体に欠陥のある中心を生じ、かつ本発明のある物質にこのような欠陥のある中心を増加せしめて、遷移金属イオンの酸化状態を増進せしめる。本発明による物質の高電圧耐久性と良好なリサイクル性は、少なくとも部分的に、遷移金属正イオンの酸化状態の増進に寄与することがあり、サイクリング中、成層した結晶構造に影響あるという周知のJahn-Tellerの歪曲効果を軽減せしめ、かつ特に高度のスピン電子構造を有する遷移金属(例えば、d電子状態の Ni^{3+})において然りである。遷移金属成分と、R-3m対称性を有する任意の物質をドーブし、2価の正イオンに遷移金属結晶格子を占有せしめた場合、Jahn-Tellerの歪曲の軽減と、電気化学上の性質の強化をもたらすことは、疑いのない事実である。それ故、最も通常のセンスで、本発明はR-3m対称性を有する物質の開発を指向し、それはその中の遷移金属結晶層の一部分の結晶格子

む物質である。

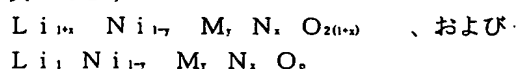
【0052】なお、本発明は、本発明で開発された物質で形成された負極、適当な正極、および負極と正極と相溶できる電解液を含むセルの開発を指向する。

【0053】本発明の物質は、高容量、低い容量のフェージング性質、および高い電圧の耐久性などを特徴とする。該物質は明らかに、高容量であるが、高い容量のフェージング性を伴う、従来のリチウムイオン負極物質を性能上で凌駕する。以下に、検討するように、本発明による物質はまた、米国特許番号5,591,543の特許に公開された物質に比べて、容量とリサイクル性の二方面で、一段と高い向上を示す。

【0054】なお、本発明は結晶にドーブされるリチウム遷移金属酸化物質の製造プロセスにも関する。この過程は通常、少なくともある量のリチウムを含有した物質、ある量の遷移金属を含有した物質、およびある量の少なくとも1つの周期律表II族元素の原子を含有して均一な固体を生成する物質を含む。その次に、均一な固体は熱処理されて、1つか、またはそれ以上の周期律表II族元素の原子を含む、活性の結晶リチウム遷移金属酸化物質を産生する。リチウムを含有する物質、遷移金属を含有する物質、および周期律表II族の元素を含有する物質の量は選定された後、製造プロセスを経て、活性物質内の周期律表II族の原子は、活性物質の結晶層内の元来遷移金属原子が主として占めた結晶格子を占有する。均一の固体を生成する方法は、従来の一般に熟知された手法による。その方法としては、例えば、攪拌、ゲル化、スプレッド乾燥、および固体合成などがある。本発明によるプロセスには、なお、本発明で開発した物質で、電気化学的セルの負極を形成するものである。

【0055】本発明による物質は、菱面体のR-3m対称結晶構造を未ドーブ状態時に有するリチウム遷移金属酸化物を含み、2価の正イオンのドーパントが、ドーブされる以前、主に遷移金属原子が占める結晶格子を占有する。例えば、図1に示すように、 $LiNiO_2$ の成層したR-3m構造内に、リチウム層とニッケル原子層が交互に酸素原子の間に挟まれている。一番通常のセンスでいえば、本発明は、少なくとも一部分の遷移金属の結晶格子(例えば、図1の $LiNiO_2$ 構造内のニッケル結晶格子)が2価の正イオンに占有されている物質に関する。本発明で、ドーブされた性質の向上された性質を得るため、約1~25、望ましくは約3~15の物質の遷移金属原子層内における、全部の原子数を基準にして計量した、パーセンテージの2価の正イオンを添加しなければならない。

【0056】以下、より詳細に説明する。本発明の指向するところは、一部分下記の分子式で代表される化合物質である；



その中、 x 、 y および p は、上記課題を解決するための手段で説明した通りである。本発明者たちが検討の結果、電気化学上の性質、特にリサイクル性と電圧の耐久性では、本発明による物質の中で、 $Li_{1-x}Ni_{1-y}M_zN_xO_{2(0.5-x)}$ の分子式を有するのが、リチウムイオン二次電池の負極物質として最も適当である。その群の化合物の中で、下記の分子式のものが、望ましい性質を有する；

1. $Li_{1-x}Ni_{1-y}Co_zN_xO_{2(0.5-x)}$

その中、 $N=Mg$ 、および $0.03 \leq x \leq 0.25$ であり、そして一層望ましいのは、 $0.07 \leq x \leq 0.15$ である。

【0057】2. $Li_{1-x}Ni_{1-y}Co_zN_xO_{2(0.5-x)}$

その中、 $N=Mg$ あるいは Ca 、 $0.1 \leq y \leq 0.4$ 、および $0.03 \leq x \leq 0.25$ であり、そして一層望ましいのは、 $0.3 \leq x \leq 0.15$ である。

【0058】3. $Li_{1-x}Co_zN_xO_{2(0.5-x)}$

その中、 $N=Mg$ あるいは Ca 、 $0.03 \leq x \leq 0.25$ であり、そして $N=Mg$ のとき、一層望ましいのは、 $0.03 \leq x \leq 0.15$ である。

【0059】本発明による物質は、従来の微粒子負極活性物質でリチウム負極構造を形成するプロセスを利用して、リチウムイオン二次電池の負極に形成し得る。本発明によるセルは、1つあるいはそれ以上の負極、1つの正極、並びにこれら負極および正極と相溶できる電解液を含む。任意の適当な正極物質で、本発明の負極を形成する物質と組み合わせて、二次電池に使用できる。このような正極の成分と構造は、この方面の技術に通曉した者なら熟知のはずの、それだけとは限らないが、リチウム金属；炭素、コーク、石墨あるいはそのほか適当な含炭素物質；アルミニウムまたはリチウムをインサートした化合物；アモルファスシリコン酸化物；および遷移金属酸化物、硫化物、窒素化合物、酸素窒化物、および酸素炭化物などを含む。最も良い正極物質は、コークと石墨である。本発明による負極物質を含有するセルはまた、任意の適当な相溶できる、この方面で既知の液体あるいは固体の電解質は、それだけとは限らないが、固体状態(solid state)のポリマー電解質；固体状態セラミック、ガラスあるいはガラスセラミック電解質で高いリチウムイオン伝導性と低い電子の伝導性を呈するもの、例えば、リチウム硼珪ガラス、リチウム・アルミニウム窒化物、リチウム硼珪硅酸塩(lithium borophosphosilicate)；および1種またはそれ以上のリチウム塩(例えば、リチウム砒素6弗化物(lithium arsenic hexafluoride)、リチウム磷6弗化物(lithium phosphorous hexafluoride)およびリチウム弗酸塩(lithium chlorate)等の1種あるいはそれ以上の有機溶剤(例えば、炭酸エチル(ethyl carbonate)、炭酸ジメチル(dimethyl carbonate)および炭酸ジエチル(diethyl carbonate)あるいはこれらの混合物)の混合物に溶解したものなど

である。コークや石墨を正極としたセルと一緒に使われる電解液は(i) 11.49%重量比の $LiPF_6$ 、29.39%重量比の炭酸ジメチル、および59.11%重量比のエチレンカーボネートの混合物、および(ii) 1モルのリチウム磷6弗化物が、45%重量比の炭酸エチルと55%重量比の炭酸ジメチルを含んだ溶剤の溶液、などである。

【0060】本発明による物質で形成した負極を含む二次セルは、この方面のよく知られる各種の構造に組み立てられる。これらは、必ずしもこれに限らないが、フラット、筒形、スピラル状に構成される。コークや石墨を使った正極を含むセルの構造には、ポリプロピレン(polypropylene)またはポリエチレン製のセパレータを使うとよい。本発明によるセル中、負極の活性物質内における、リチウムの%量は、セルの充電時において、対極を飽和するに足りる量である。負極と正極は必ず両電極に接触する電解液を通して、相手側にリチウムイオンをインターカレートする能力がなければならない。本発明による、二次セル構造の良い例として、 $Li_{1.1}Ni_{0.75}Co_{0.25}Mg_{0.1}O_{2.2}$ の構成を有する負極、コークの正極、 $LiPF_6$ を基本とする電解液およびポリプロピレン製のセパレータを含むものがある。

【0061】本発明による物質を製造する方法は、正確な化学計算法で、まず指定された化学物質を提供し、それらを適当に組み合わせて均一な固体を作成する。ここに、“均一な固体”と称するものは、その中に含有された、化学物質に必要な元素の分離が、最小限度に抑制されていることを指す。この均一な固体は、その後、活性物質の生成ができる条件の下で、熱処理される。ここで、活性物質というのは、放電と充電の各過程において、リチウムイオンをその構造内にインターカレートしたり、インターカレートを解いたりできる物質を指す。不活性物質にはこのような性質はない。

【0062】さらに、本発明による物質は、本発明の範囲内の組成を有する、活性形態をもって生成できる単一形態、あるいは多重形態の物質の化学手法を基にしたプロセスで、任意の固体状態、あるいは湿式の溶液(ウェット溶液(wet solution))で合成できるものを指す。本発明の物質を生成できる適宜な方法は、電池に関する技術に通曉した者には明白である。例えば、ゾルゲル(sol-gel)合成、低温化学合成、および溶液化学プロセス等の固体状態の合成と溶液化学合成方法である。技法の1つとして、目下応用可能なのは、既知の適宜な合成方法で、過度の実験を必要とせず、そしてまた適宜の母体物質を選定して、希望する活性形態の組成を有する負極物質を生成する。選定された合成方法により、室温下で母体物質を選び、固体状態あるいは液状溶液内で混合する。合成方法で生成された物質は、単一形態または多重形態でその中に本発明の結晶組成を有する活性物質を得るに適宜な温度範囲で熱処理する。

【0063】以下に詳述する方法の4つの例は、本発明の物質を生成するに適している。下記の例はそれで全部ではなく、無数のその他のこの方面の技術に通曉した者には明白の方法がある。それ故、これらの例は説明に供するのみで、本発明の範囲を制限するものと解釈しべからざるものとする。

【0064】所要の元素のモル数を含有する可溶性化学*

Li	NI	遷移金属 (TM)	周期律表II族の 元素 (G2)
Li/イドロオキシド	NI7セート	TMカーボネート	G2ニトレート (nitrate)
Li7セート	NIカーボネート*	TMニトレート	G2/イドロオキシド*
Liカーボネート	NI/イドロオキシド	TMオキシド	G27セート
Liフォーマート (formate)	NI7フォーマート	TM/イドロオキシド*	G2カーボネート*
Liニトレート	NI7セチルアセトネート (acetylaceto- nate)	TM7セート	G27フォーマート
Liオキシド	NIニトレート NIオキシド*	TM7フォーマート	G2オキシド*

*これら化学物質は、溶液の適宜なpH値の調整により溶解できる。

【0066】適当な溶剤の同一性は、可溶性化合物の同一性により決まる。例えば、可能な溶剤として、水、エタノール、メタノール、エチレングリコール、あるいはそれらの組み合わせ、例えば、各々体積として、80%水/20%エタノールと、95%メタノール/5%水などである。溶液はそれから、溶剤あるいは混合溶剤の沸点に近いあるいはより高い温度で、常に攪拌されながら乾燥される。乾燥の手法は、既知の各種の手法、例えば、空気乾燥あるいは攪拌を伴う真空乾燥などから選ぶ。

【0067】1つまたはそれ以上の溶剤を蒸発する場合、始めの化学物質が均質に結合したとき、均一の固体が残る。始めの化学物質の均質な結合(combining homogeneously)は、純粋な単一形態の物質を形成するのに必要である。蒸発後得られた固体はその後、本発明の活性物質を提供するのに適宜な状態の下で熱処理される。可能な熱処理としては、約600℃から850℃の間で約2~10時間空気中で加熱する方法がある。加熱された空気は静止または強制循環させるか、あるいは新鮮な空気を加熱炉に吹き込ませる。このような加熱手法のさらに1つの例に、加熱と冷却率2℃/分で、静止した空気において、温度800℃で2時間物質を加熱する方法がある。その他の加熱手法は、従来の電池製造の技術に通曉した者なら熟知のはずである。

【0068】・ゲル化法

水酸化リチウム(lithium hydroxide)や適宜な母体化合物で、1つまたはそれ以上の遷移金属を含んで、完成した物質に結合する適当な有機溶剤に溶解させる。溶剤としては、メチルアルコールがよい。所要の周期律表II族元素を含んだ化学物質はpH値を調整しながら、水に溶解させる。もし必要ならば、その化学物質を溶液中に保

* 物質が所要の化学数量あり、それが適宜の溶剤あるいは合成溶剤中に溶解して、均一の溶液を形成する。各々のリチウム、ニッケル、遷移金属および周期律表II族元素に使用できる例としての可溶性化合物を表2に挙げよう。

【0065】

【表2】

20 持する。水酸化リチウムの他の母体は、溶液中に含まれ、その量は所要のモル量と化学計算上活性物質を形成でき得る程度でよい。可能な母体化合物の同一性は、攪拌法における場合と同様である。2つの溶液は混合され、ゲル化が起こるまで放置される。その後、ゲルは乾燥炉で真空か、または真空でないロータリー蒸発器の中で乾燥されて、固体物質を得る。その固体はさらに上記の攪拌方法と関連した方法で処理され、本発明による活性形態の物質を生成する。

【0069】・固体状態の方法

30 所要のモル数と化学計算上の量のリチウム、遷移金属および周期律表II族の元素を含む適宜な母体化学物質を機械的に混合する。固体状態の合成方法において、適宜と思われる母体化学物質は、例えば、それだけとは限らないが、ニトレート、ハイドロオキシド(水酸化物)、カーボネート、アセテートおよびフォーマートの1つ、あるいはそれらを組み合わせたものを含む。その混合物を作成する機械的な方法には、摺と杵つき、摩擦ミルによる粉砕(milling)、ボールミルによる粉砕(ball milling)あるいはその他の研磨機械の使用またはプロセス
40 があり、もって均一な混合物を作成する。このような機械プロセスは、この方面の技術に通曉した者なら、熟知のはずである。作成された混合物は、熱処理を経て、所要の化合物を含む、単一の活性形態あるいは混合した形態になる。通常の熱処理の方法は、静止した、循環するあるいは流動する空気の中で、600~800℃で約5から20時間混合物を加熱する。このような熱処理の一例として、混合物を750℃、2℃/分の加熱と冷却率で、10時間加熱する。そのほかの熱処理方法は、この方面の技術に通曉した者なら、既知のはずである。熱処理の進行中、熱処理される粉末によるが、フラッシュ(f

lush) か、または炉中の大気を交換するかして、炉中の電荷の分離により、危険なガスの発生を防止することも望ましい。

【0070】・スプレイ乾燥法

所要な化学計算上の量のリチウムと所要の遷移金属と周期律表II族の元素を含む、クリアな溶液を提供する、適宜な溶剤の中に適当な開始物質を溶解する。使用できる母体物質と溶剤は、攪拌法で使用するそれらと同様である。溶液のpH値は適量の有機もしくは無機塩または酸の添加により調整される。上記の塩基と酸には、例えば、硝酸または塩酸がある。溶剤は、例えば、1つまたはそれ以上の一般に知られた無毒性の溶剤を含む。クリアな溶液は噴霧ノズルで空気を噴霧状ガスにして、溶剤の乾燥温度より高い温度に保持された室内に噴入される。これは溶液を蒸発させて、乾燥した粉末を得るため、この室内を外部から加熱するか、または加熱した空気を室内に通すのである。乾燥した粉末は、旋風分離器で散開するガスから分離される。集収された固体はその後、分解温度以上の温度で適当に熱処理されて活性物質になる。この熱処理手順は上記の、攪拌法のそれと同様でよい。

【0071】・電気化学的特性

本発明による活性物質のサンプルは、いくつかの上記の手順で作成され、下記の手順でその負極物質としての電気化学上の性質をテストされる。粉末状の活性物質にアセチレンブラック(acetylene black, Super S, MMM Carbonより製造、willecbroek, Belgium)、そのコポリマーバインダー(copolymer binder, Scientific Polymer Products, Ontario, New York製の60%のエチレンを部分混入したエチレン・プロピレン・コポリマー)を混合したものをトリクロロエチレン(trichloroethylene, Aldrich, 光譜化学学級)に溶解させる。活性物質とアセチレンブラックの混合物は、バインダーの溶液に添加され、泥状になるまで攪拌される。泥状物はアルミニウムの薄片上に塗布され、空気中で12時間乾燥される。活性物質、アセチレンブラックとバインダーは最後の乾燥した負極において、その重量比は下記のようになる。すなわち、活性物質81.06%、アセチレンブラック7.6%およびコポリマーバインダー5.34%である。1cm²面積の負極ディスクを、塗布された薄片からパンチし、それを真空水銀柱0.1インチより低い圧力下、130℃の温度で12時間乾燥する。その乾燥した負極を、リチウム金属片の正極、リチウム金属基準電極、セパレータ(Whatman GF/D, Whatman Inc. Haverhill, Massachusettsの製品)および2:1重量比のエチレンカーボネートとジメチルカーボネート(電気化学等級、FMC Corp, Lithium Division)の混合体の中に1MのLiPF₆を含んだ電解液からなる、3電極セルでテストされる。アセンブリされたセルは、3.1Vから4.4Vの電圧範囲で一定値の電流密度0.25mA/

cm²で30サイクルテストされる。各放電サイクル終期のセル容量も計算した。

【0072】

【実施例】下記の本発明による物質の例は、前掲の手順で負極に形成され、セルとしてアセンブルされて、その電気化学上の性質をテストされたものである。これらの例はただ、本発明の広大なスコープの中の1個の代表にすぎないことと理解していただきたい。

【0073】実施例1

10 ゲル法で生成されるLiNi_{0.75}Co_{0.25}Mg_{0.03}O₂ (2.03 < p < 2.06)
0.1モルの水酸化リチウムを30mlの水に溶解して、清澄で透明な溶液を作成する。別に、0.075モルのニッケルアセテート(Aldrich, 98%)と0.025モルのコバルトアセテート(Aldrich, 99%)を150mlの水中に溶解して、透明で暗い黄色の溶液を作る。また別に、0.003モルの水酸化マグネシウムを1mlの70%の硝酸を含む水に溶解した。そして水酸化リチウム溶液と水酸化マグネシウム溶液とはコバルトとニッケルアセテートの溶液中に添加された。これで混濁した、暗い黄色の懸濁液(suspension)が形成された。この懸濁液の中に90mlのエチルアルコール(200proof)を添加した。アルコールの添加は、エチルアセテートの生成によってアセテートの溶液からアセテートグループの除去を容易にすることが確信された。エチルアセテートの沸点が低いため、次の乾燥ステップで容易に除去できる。

【0074】この懸濁した、暗い黄色の溶液は、500ミリバールの真空下、120℃で3時間乾燥された。圧力はその後140℃下で1時間、100ミリバールに減少されて、完全なる乾燥を確保した。この乾燥の手順で約20グラムの固い、黄色でガラス状の固体を生成した。この基本の1回分の6グラムの粉末は、空気中で800℃2時間の熱処理を経て、約2.8グラムのリチウム・ニッケル・コバルト・マグネシウムオキシドを生成した。

【0075】この粉末は、X線の回析で特性化され、二次セルが形成されて、上記の如く電気化学上の性質が評価された。X線の回析パターンは、図2の如く、単一形態の菱面体のR-3m結晶構造を示す物質で、その格子パラメータは、a=2.840Å、c=14.100Åである。図3に物質の比容量をサイクル数の関数でプロットした曲線を示す。図3には、なお、リチウム・ニッケル・コバルト・オキシド(LiNi_{0.75}Co_{0.25}O₂)でマグネシウムのない化合物の比容量をプロットした。このLiNi_{0.75}Co_{0.25}O₂の生成は、この実施例で使用したLiNi_{0.75}Co_{0.25}Mg_{0.03}O₂の生成と同じ方法を使ったが、マグネシウムの水酸化マグネシウムを含有していない。

【0076】図3は、本発明による、マグネシウムを含

んだリチウム・ニッケル・コバルト・オキサイド物質は、極めて良好なフェージング特性を有する事実を示している。マグネシウムを含んだ物質のフェージングは30サイクル以上で0.1%/サイクルに過ぎないが、それに比べてマグネシウムの添加していない物質は、0.46%/サイクルを示す。本発明による物質は、上記のプロセスで反覆合成され、以下の実施例で説明される他のプロセスと同様である。そして、各ケースにおいて、本実施例に示すと同様な所要のフェージング性質を示している。

【0077】実施例2

ゲル法で生成される $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Na}_x\text{O}$ 、 $(2.03 < p < 2.06, N = \text{Ca}, \text{Ba}$ または $\text{Sr})$

カルシウム、バリウムおよびストロンチウムでドーブされたリチウム・ニッケル・コバルトオキサイド物質は、スターティング物質として0.1モルの水酸化リチウム・一水和物(monohydrate)、0.075モルのニッケルアセテート・四水和物(tetrahydrate)、0.025モルのコバルトアセテート・四水和物、および0.003モルの水酸化カルシウム、水酸化バリウムまたは水酸化ストロンチウムを使って、上記の実施例1の手順で合成した。それで得られたゲルは、ロータリー蒸発法で乾燥され、空気中で800℃、2時間の熱処理を受けた。粉末から得たX線回析パターンでカルシウムの添加は、単一形態の物質となり、ストロンチウムとバリウムの添加は、水酸化物(ハイドロオキサイド; hydroxide)の形で最小の不純物しかないことがわかった。ストロンチウムとバリウムを含む物質から受けたX線回析パターンは特性格子パラメータとピーク強度比が、ストロンチウムとバリウムの活性物質の格子構造の中に溶解することは、図4に示すように、化合物のサイクリング行為の改善に寄与することが確信された。カルシウムとストロンチウムでドーブされた物質は、容量の減少で僅かに0.3%/サイクル、バリウムでドーブされた物質の容量の減少は0.4%/サイクルであった。

【0078】実施例3

スプレイ乾燥法で生成された $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.03}\text{O}$ 、 $(2.03 \leq p \leq 2.06)$

0.15モルのニッケル(II)アセテート・四水和物(Aldrich)と0.05モルのコバルト(II)アセテート・四水和物を220mlのメタノールに溶解した。別に、0.2モルの水酸化リチウム(Aldrich)を100mlのメタノールに溶解した。また別に、0.006モルの水酸化マグネシウムを2mlの70%硝酸と一緒に400mlの水に溶解して、清澄の溶液を得た。その次に、水酸化リチウム溶液をコバルトとニッケル化学物質を含むメタノール溶液に添加して、20分間の攪拌後、再溶解による沈殿物を生成した。スプレイ乾燥を行う前、水酸化マグネシウムの水溶液を、適当な化学計算量でリチウ

ム、コバルトおよびニッケルの化学物質を含むメタノール溶液に添加した。最後に得た清澄な溶液を、下記のパラメータを具備した設備を使ってスプレイ乾燥した。

【0079】

蠕動ポンプ速度(Peristaltic pump rate): 12~13 ml/min.

噴霧状ガス: 1.5 kgf/cmの圧縮空気

乾燥用加熱空気の温度: 230℃

アスピレータスピード(Aspirator speed): 70~100 L/min.

活性物質を提供するため、生成した粉末を2℃/minの加熱と冷却率で、800℃の熱炉温度で2時間、安定した空気において加熱した。上記のプロセスの利点は、合成に都合のよい高い比表面積、狭窄な粒子のサイズ分布、および小さい結晶のサイズである。

【0080】この加熱された粉末は、X線回析で特性化され、上記の手順でリチウムイオン二次電池の負極物質に形成された後、その電気化学上の性能が評価された。図5と図6に各々そのX線回析パターンとサイクリング行為を示した。図5のX線回析パターンは、単一形態の物質の特性の、成層したR-3m構造を呈示する。図6は、本発明による $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.03}\text{O}$ 物質が極めて良好なサイクリング安定度と、30サイクル以上で僅かに0.1%/サイクルの容量の減少のみの事実を呈示する。

【0081】実施例4

固体状態化法で合成した $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.03}\text{O}$ 、 $(2.03 \leq p \leq 2.06)$

水酸化リチウム・一水和物(monohydrate) (化学式量=41.96, Aldrich)を最初杵とアルミナ製の摺で10分間研磨して、細かい粉末を得た。それから、0.0066モルの水酸化マグネシウム(化学式量=58.33, Aldrich)を水酸化リチウム粉末に添加して、さらに5分間研磨する。水酸化リチウム・一水和物と水酸化マグネシウムを細心に混合、研磨した後、0.165モルの水酸化ニッケル(II) (化学式量=92.73, Aldrich)と0.055モルの水酸化コバルト(II) (化学式量=92.95, Aldrich)を添加して、さらに15~20分間混合研磨して、均一の粉末を生成した。この粉末にアセトン(30ml)を添加し、ヘラで混合してペースト状にした後、アルミニウムの坩堝に入れて熱処理した。この粉末は空気の中で、2時間、750℃で熱処理された後、その上でX線で回析したパターンを集めた。

【0082】前記実施例の手順で、リチウム二次電池の負極を形成し、その性能をテストした。物質のX線で回析したパターンとサイクリングの安定度を図7と図8に示す。図7のX線で回析したパターンは、結晶構造を有する単一形態の物性を示し、それは実質上実施例1で製造された物質と同一である。この物質は、約0.08%

／サイクルの極めて良好なサイクリング安定度を示す。

【0083】実施例5

マグネシウムレベルの異なる本発明の物質

本発明の純粋な物質で、化学式(1)の組成、 $Li_{1.05}Ni_{0.75}Co_{0.25}Mg_{0.05}O_{2.2}$ 、 $Li_{1.05}Ni_{0.75}Co_{0.25}Mg_{0.05}O_{2.10}$ および $Li_{1.0}Ni_{0.75}Co_{0.25}Mg_{0.1}O_{2.2}$ を有する形態の形成は、適宜な化学計算上の量を有する化合物 $LiOH$ 、 $Ni(OH)_2$ 、 $Co(OH)_2$ 、 $Mg(OH)_2$ を使って完成される。それらの化合物は、杵と摺で研磨、混合した後、炉の中で750℃下5～10時間加熱されてきたものである。特に炉(Lindberg Model 51524 箱形炉)は2℃/min、750℃まで加熱され、その温度(750℃)にて10時間保持された後、2℃/minで室内温度まで冷却される。加熱の時、炉内には静止した空気を使う。粉末は炉内のアルミニウム・オキシド(酸化アルミニウム)の坩堝の上に定置されて、熱処理する。

【0084】物質 $Mg_{0.05}$ 、 $Mg_{0.05}$ および $Mg_{0.1}$ *

活性物質の公称組成	Li-ハイドロ オキシド (モル)	Ni-アセ テート (モル)	Co-アセ テート (モル)	Mg-ハイド ロオキシド (モル)
$LiNi_{0.75}Co_{0.25}Mg_{0.05}O_{2.1}$ *	0.1	0.075	0.025	0.005
$LiNi_{0.75}Co_{0.25}Mg_{0.10}O_{2.1}$ *	0.1	0.075	0.025	0.01
$LiNi_{0.75}Co_{0.25}Mg_{0.20}O_{2.1}$ *	0.1	0.075	0.025	0.02

* $2.05 \leq p1 \leq 2.1$; $2.10 \leq p2 \leq 2.2$; および $2.20 \leq p3 \leq 2.4$

【0087】表3に示された各物質のX線の回折で呈示するパターンは、単一形態物質の2つの特性で、実施例1で生成された物質のそれと同一である。これら3種の物質の30の放電→再充電サイクルを超える場合の比容量を図10に示す。物質の容量は、マグネシウムの含有量の増加に従って低減する。然しサイクリングの安定は維持される。図10は、容量の安定度がマグネシウムの含有量の増加に従って、向上することを示しているが、マグネシウムの含有量の増加で、容量の絶対値は低減する。マグネシウムの比率が0.05あるいは0.1のときは、1サイクルにつき、容量のフェージングは0.1%であり、マグネシウムの化学計算上の比率が0.2であるとき、容量のフェージングは1サイクルにつき0.04%のみである。

【0088】さらに進んだ本発明による物質の特性化 Peled et al 発刊の米国特許番号5,591,543には、 $Li_{1-x}Q_mZO_2$ で組成された、リチウムイオン負極物質の群を公開した。その中でZは、コバルト、ニッケル、マグネシウム、鉄およびバナジウムなどから選定された遷移金属で、Qはカルシウム、マグネシウム、ストロンチウムおよびバリウムから選定された周期律表II族の元素であり、またmは、Zの同一性により、2または2.5の値をとる。米国特許番号5,591,543の特許の発明者は、 $Li_{1-x}Q_mZO_2$ 物質中の一部分の2価の正イオンが結晶格子内のリチウム結晶

*のX線で回折されたパターンは、各々図9(a)、図9(b)および図9(c)に示され、菱面体のR-3m配列内の純粋形態物質としての特性を示す。物質の純粋形態の性格は、2価のマグネシウム正イオンがリチウムの結晶格子でなく、遷移金属の結晶格子を占める。それはリチウムの結晶格子数は、ニッケル、コバルトとマグネシウムのその和と相等しいからである。

【0085】今上記の純粋形態物質の生成と同一のプロセスは、本発明による上記一般化学式(II)の組成を有する、三種類の異なるマグネシウムでドーブされたリチウム・ニッケル・コバルト・オキシド物質の合成に使われる。三種の化合物の相異点は、マグネシウムの内容に関してのみである。これら物質の公称組成(nominal composition)と各物質を生成するのに使われる、異なる反応物の量を下記の表3に列挙する。

【0086】

【表3】

格子を占有し、2価の正イオンの一部分が、オキシドとカーボネートの形式で物質内に搭載され、それが電池のサイクリングの際、電解液の乾燥剤の作用をなすと解釈している。

【0089】本発明による物質のユニークな特性は、米国特許番号5,591,543の特許の物質に比べて、その異なる原子の構成から直ちに明白になる。また、全部か一部分の周期律表II族添加物が本発明による物質内の遷移金属層の結晶格子を占有するが、米国特許番号5,591,543の特許の発明者の説明によれば、その特許物質の添加物は、リチウム層の結晶格子を占有する。本発明者はその物質が顕著なフェージングがなく、4.4Vまで充電できることを示した。米国特許番号5,591,543の特許の物質は、4.2Vまでサイクルできるのみである。この0.2Vの差は顕著である。なんとすれば、例えば、0.2Vの差は、30mAh/gの比容量の差を生ぜしめ、そしてより高い容量と、より高い電圧は、より高い実用上の物質のエネルギー密度を意味する。10mAh/gの微々たる向上といえどもその成果は顕著である。成層した化合物の場合、電圧対充電の曲線は典型的に、曲線の高い電圧端部にいて、比較上平坦である。そして少なくとも30mAh/gまでの向上を、本発明は成し遂げられる。

【0090】本発明による物質はまた、実質上の純粋な形態を有する。それに反して、米国特許番号5,59

1, 543の特許による物質には、周期律表II族の金属酸化物、またはカーボネートの不純物が混入しているし、また物質のサイクリング行為は、その発明者の説明によると、不純物による電解液の乾燥結果のためらしきものとみなされている。本発明者たちは、オキシaidとカーボネート形態の存在は、本発明の活性物質のリサイクル物向上の達成に必要でないと断定する。それに代わって、本発明の活性物質の形態の構造上の安定度は、物質の電気化学上の性質に関するものと確信する。本発明者たちはまた、本発明による物質の容量と容量のフェー

10 ジングを米国特許番号5, 591, 543の特許のそれらと比較して、前者が後者に比べて遥かに顕著な向上があることを言明する。

【0091】下記の実施例6～10で本発明による物質と、米国特許番号5, 591, 543の特許に公開した物質を比較した結果、上記の如き差異があることを確認した。

*

合成の目的とする組成	組成の分析結果 (重量%)	分析の示唆する化学式
$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{2.10}$	リチウム 6.98%	$\text{Li}_{1.00}(\text{NiCo})_{1.00}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{2.10}$
	ニッケル 43.90%	
	コバルト 14.68%	
	マグネシウム 1.09%	
$\text{Li}_{1.10}\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.2}$	リチウム 6.91%	$\text{Li}_{1.05}(\text{NiCo})_{1.00}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{2.10}$
	ニッケル 43.70%	
	コバルト 14.18%	
	マグネシウム 2.19%	

【0094】実施例7.

充電と放電曲線

本発明による物質 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{2.10}$ 、 $\text{Li}_{1.10}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.2}$ の充電と放電曲線を図11に示す。電流密度 $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の一定電流と3.1から4.4V間のテストサイクルで、この曲線を得た。電流値が小さいので、下記の式で示すように、電位計で計測された電圧は、オープンサーキット電圧に近いはずである。すなわち、

$$V_{\text{detected}} = V_{\text{open circuit}} + IR$$

I = 物質を通る電流

R = 物質の電気抵抗

I が非常に小さいとき、

$$V_{\text{detected}} = V_{\text{open circuit}}$$

図11に示すように、同じリチウムの含有量(X軸に示す)でも、マグネシウムの量の増加に従って、電圧レベルが大きくなる。この関係は、計測された電圧が反映するように(例えば、 Ni^{2+} LiNi 中に存在する時は3.8V、 Ni^{2+} NiO_2 中に存在する時は4.5V)、遷移金属の正イオンの酸化状態は、本発明物質の中に添加する2価の正イオンを増やすことによって、増加する。遷移金属の酸化状態は、2価の正イオンが遷移金属の結晶格子を占有するときのみ、増加するものであ

* 【0092】実施例6

本発明による化合物 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{2.10}$ 、 $\text{Li}_{1.10}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.2}$ は、固体状態のプロセスを使って合成された後、化学的に分析(Galbraith Labs Incにおいて)されて、物質内の酸素、ニッケル、コバルトとマグネシウムのモル数を決定した。分析する前、各化合物を真空中150℃で3時間乾燥した。分析の結果を下記の表4に列挙した。表4は各化合物における酸素の結晶格子の数は大体ニッケル、コバルトとマグネシウムの結晶格子数の和の2倍に等しいことを指摘している。これで実質上、周期律表II族全体の発明の $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1-y}\text{Mg}_x\text{N}_y\text{O}_{2(1+y)}$ 物質に添加した正イオンは、リチウムの結晶格子でなく、遷移金属の結晶格子を占有することを確認した。

【0093】

【表4】

る。故にこの図11でさらに確認できることは、本発明の物質 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1-y}\text{M}_x\text{N}_y\text{O}_{2(1+y)}$ 内の2価の正イオンが、遷移金属の結晶格子を占有していることである。

【0095】実施例8

サイクリング前後の負極内2価正イオンの含量

本発明による物質 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{2.05}$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{2.10}$ 、および $\text{Li}_{1.10}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.20}$ から形成された負極内のマグネシウムの含量は、サイクリングの前後に、エネルギー分散分光分析法(energy dispersive spectrometry, EDX)で、テストとサイクリング以前の負極と他の30サイクリングでテスト(30回の充電と放電)された負極のマグネシウム含量を比較して決定する。EDXの結果を表5に示す。サイクリング後のドープされた負極には、マグネシウム含量のロスが殆ど認められなかった。このような結果は、サイクリングで周期律表II族の元素はロスしないことを示唆する。これに反して、米国特許番号5, 591, 543の特許の物質は、サイクリング中に周期律表II族の元素が、溶解したアルカリ土類カーボネート(alkaline earth carbonate)とオキシaidの形で、電解液中に消失するというオペレーションモードの特性がある。

【0096】

* * 【表5】

組成	測定時期	EDXの結果(原子%)
$\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{2.08}$	サイクリングの前	Mg:4.47% Co:23.45% Ni:72.07%
	サイクリングの後	Mg:5.02% Co:23.58% Ni:71.40%
$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_{2.10}$	サイクリングの前	Mg:8.98% Co:24.06% Ni:66.97%
	サイクリングの後	Mg:7.81% Co:23.50% Ni:68.69%
$\text{Li}_{1.10}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_{2.20}$	サイクリングの前	Mg:12.89% Co:22.24% Ni:64.87%
	サイクリングの後	Mg:12.53% Co:21.54% Ni:65.93%

【0097】実施例9

サイクリング前後における電解液内の2価正イオン含量表5に列挙した負極物質を使用した二次電池の、サイクリング前後における、電解液(11.49%重量比の LiPF_6 、29.39%重量比の炭酸ジメチル、および59.11%重量比のエチレンカーボネート)中のマグネシウム含量は化学分析法でppmレベルまで測定される。表6にその結果を示す。負極自身においては、サイクリング後、殆ど電解液中のマグネシウム含量の差を認められない。電極を30サイクル後にテストした結果も然りである。この結果で物質 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.75}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{2.08}$ 内の遷移金属結晶格子は、サイクリング中、マグネシウムとその他の2価の正イオンにて占められ、それは負極から電解液へ抽出されないことが確認された。

【0098】

【表6】

被テスト負極の組成	電解液内のマグネシウム含量(ppm)
元来の電解液	5.7
30サイクル後の電解液 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{2.08}$ 負極	7.9
30サイクル後の電解液 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_{2.10}$ 負極	7.3
30サイクル後の電解液 $\text{Li}_{1.10}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_{2.20}$ 負極	7.1

【0099】表6に示すように、サイクリング後、電解液のマグネシウム含量に僅かな増加が見られるが、それは負極物質に起因するものではないと、信じられる。それに、サイクリング中余分のマグネシウムが電解液中に存在することは、テストされた物質のリサイクル性の向上に関係があるとも思われたい。まず、電解液中の元来(initial)のマグネシウム含量は、2価の正イオンの添加がなくては、物質のフェージング特性を除去できない。次に、始めから負極物質による、マグネシウム含量の増加は、実質上、化学分析で計測された少量の増加より大である。例えば、 $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_{2.22}$ の場合、テストセルに使用した電解液の重量は1.0753gで、負極の重量は0.0112gで

10 あった。負極内の活性物性の重量は、 $4.7883 \times 10\text{g}$ 、活性物質内のマグネシウムの重量は、約 $1.1025 \times 10\text{g}$ であるべきである。もしマグネシウムの全部が電解液内に滲入するならば、計測されるマグネシウムの重量は約102.53ppm($1.1025 \times 10^{-4}\text{g} \div 1.0753\text{g}$)になるはずである。サイクリング前後におけるマグネシウムの電解液内の重量差は僅かに1.4ppmで、それは負極物質のマグネシウム全含量の約1%である。それ故、サイクリング中、あたかも、負極から電解液へ移るマグネシウムはないも同然である。

20 【0100】本発明者たちは、計測された僅かなマグネシウムの増加は、テストエラーの範囲内にあるものと信ずる。もし電解液内のマグネシウムの増加が、全部テストエラーによるものでなければ、余分のマグネシウムの来源(source)は、おそらく組み立てられたセルの構造部分であろう。それは再利用のため、1種またはそれ以上のマグネシウム化合物を含む洗剤で洗浄したものである。

【0101】米国特許番号5,591,543の特許案30 に説明されたように、該案の発明者たちは、充電中周期律表II族元素の化合物が電解液中に溶解することは、その特許で公開した物質のサイクリング行為を向上させると信じている。上記の結果は、本発明による反復サイクルしたセル内のマグネシウム含量の変化は、実験エラーの範囲内にあり、2価正イオンが負極から離脱して電解液に溶解するためではないことを示している。それ故、本発明の物質の容量の向上は、グルーイオンの溶解のためではなく、それはむしろ、本発明の物質の強化された、構造上の安定度によるものであろう。

【0102】実施例10

重量ロスのTGA分析

熱処理における、始期物質の重量ロス、本発明物質の結晶格子が、2価正イオンに占められた位置の多寡を確定するのに利用される。もし、例えば、本発明において、マグネシウムイオンがニッケルやコバルトの結晶格子を占有すると、理論上の原子結晶格子比 $\text{Li}:\text{Ni}$ (または Co): $\text{O}=1:1:2$ に基づいて、化学計算上の酸素はニッケル、コバルト、及びマグネシウムなどの和の2倍になり、またリチウムの2倍にもなる。一方、マグネシウムの正イオンがリチウムの結晶格子を占

めたら、米国特許番号5, 591, 543の特許のように、化学計算上の酸素は、ニッケルとコバルトの和だけになる。その理由は、米国特許番号5, 591, 543の特許によれば、リチウムの量はチャージのバランスに基づいて、2価正イオンに置換されなければならない。それは2個のリチウムイオンは1個のマグネシウムのような2価正イオンに置換されるからである。説明上のケースとして、 $Ni : Co : Mg = 0.75 : 0.25 : 0.1$ とすると、全部のマグネシウム正イオンがニッケル(またはコバルト)の結晶格子に位置するとき、化学式は $Li_{1.10} Ni_{0.75} Co_{0.25} Mg_{0.1} O_{2.2}$ となる。それと対応して、もし全部のマグネシウム正イオンがリチウム結晶格子を占めたら、結晶格子比チャージバランスに基づいて、適正な化学式 $Li_{1.4} Ni_{0.75} Co_{0.25} Mg_{0.1} O_2$ となる。それ故、 $LiOH \cdot H_2O$ 、 $Ni(OH)_2$ 、 $Co(OH)_2$ および $Mg(OH)_2$ の開始時の化合物として固体状態法は、本発明の提案する化学式 $Li_{1.10} Ni_{0.75} Co_{0.25} Mg_{0.1} O_{2.2}$ は有効となるはずである。固体状態法は、また、その化合物と米国特許番号5, 591, 543の特許の化合物 $Li_{0.80} Ni_{0.75} Co_{0.25} Mg_{0.1} O_2$ 間での構造上の差異を呈するべきである、後者の化合物の2価正イオンドーパントの原子の分率で0.1のマグネシウムである。

【0103】2種の化合物を合成中の、理論上の重量ロスの発生は、下記の方法で計算される。 $Li_{1.10} Ni_{0.75} Co_{0.25} Mg_{0.1} O_{2.2}$ に対して、それを1モル合*

推薦される 化学式	開始時化合物 の重量 (mg)	生成物の最終重 量 (mg)	観察による重量 の変化 (%)	計算による重量 変化 (%)
$LiNiCoMgO$	19.664	14.1479	28.05	28.16
$LiNiCoMgO$	18.7807	13.6665	27.23	27.15

【0107】表7に列举したTGAによる結果は、本発明の物質 $Li_{1.10} Ni_{0.75} Co_{0.25} Mg_{0.1} O_{2.2}$ の化学式の正確さを肯定した。TGA分析はまた、熱処理中の異なる重量ロスの計測により、本発明の $Li_{1.10} Ni_{0.75} Co_{0.25} Mg_{0.1} O_{2.2}$ と米国特許番号5, 591, 543の特許の $Li_{0.80} Ni_{0.75} Co_{0.25} Mg_{0.1} O_2$ の両物質間の構造上の差異を疑義なく探求した。物質の化学式を確認することによって、重量ロスの差異、または物質の2価正イオンの位置をも確認し得る。そして、TGA分析により、2価正イオンの位置もまた、開始時物質として添加されたリチウムの量に左右され、その結果、本発明と米国特許番号5, 591, 543の特許による両物質間の構造の差異を確実にした。

【0108】実施例11

電気化学性能の比較

実施例5で検討した物質 $Li_{1.10} Ni_{0.75} Co_{0.25} Mg_{0.1} O_{2.2}$

* 成するには、理論上、例えば、1.1モルの $LiOH \cdot H_2O$ 、0.75モルの $Ni(OH)_2$ 、0.25モルの $Co(OH)_2$ および0.1モルの $Mg(OH)_2$ を必要とする。すなわち、

1.1 $LiOH \cdot H_2O$ + 0.75 $Ni(OH)_2$ + 0.25 $Co(OH)_2$ + 0.1 $Mg(OH)_2$ + 熱処理 $-Li_{0.80} Ni_{0.75} Co_{0.25} Mg_{0.1} O_2$ その反応で、開始時物質144.78gは理論上、計算上28.16%の重量ロスを見積もって、104.015gの生成物があるべきである。

【0104】 $Li_{0.80} Ni_{0.75} Co_{0.25} Mg_{0.1} O_2$ に対して、同様な反応は、すなわち、

0.8 $LiOH \cdot H_2O$ + 0.75 $Ni(OH)_2$ + 0.25 $Co(OH)_2$ + 0.1 $Mg(OH)_2$ + 熱処理 $-Li_{0.80} Ni_{0.75} Co_{0.25} Mg_{0.1} O_2$

この場合、132.188gの開始時物質は理論上96.302gの合成物を生成し、計算上の重量ロスは27.15%となる。

【0105】上記の2個の反応は、実験室にて実施され、図12に熱学的重量分析(TGA)で計測した、実施の重量ロスをプロットした。下記の表7に開始時の化合物と最終時の生成物の間に実際に生じた、全部の重量変化をとりまとめて列挙した。

【0106】

【表7】

$Li_{0.05} O_{2.05}$ 、 $Li_{1.05} Ni_{0.75} Co_{0.25} Mg_{0.05} O_{2.10}$ および $Li_{1.10} Ni_{0.75} Co_{0.25} Mg_{0.1} O_{2.20}$ の電気化学上の性能を図13のグラフで示す。3種類の物質とも極めて良好なリサイクル性と高い容量を示している(150mAh/g以上)。

【0109】実施例12

$Li_{1.15} NiMg_{0.15} O_{2.3}$ の合成と電気化学特性
上記のように、従来の固体状態プロセスは、開始時物質 $LiOH \cdot H_2O$ 、 $Ni(OH)_2$ と $Mg(OH)_2$ の化学計算量から、本発明の物質を合成するのに使われた。開始時の物質と杵と摺鉢とで研磨、混合された後、アルミナ坩堝の上におかれて、炉の中の空気中で800℃で10時間加熱される。

【0110】図14と15に、この物質の電気化学性能を示す。図14は、物質の容量サイクル数の関数で示した。この図によると、物質は始めの30サイクルではフ

エイジングしない。未ドープの LiNiO_2 （すなわち、周期律表II族の元素のない LiNiO_2 ）としては正常の現象とはいえない。周期律表II族の元素を添加された物質 LiNiO_2 と、それを添加されない LiNiO_2 両者間の差異を探究するため、図15と16の各物質の dQ/dV を V （セルの電位）の関数として示した。図15では、本発明物質 $\text{Li}_{1.15}\text{NiMg}_{0.15}\text{O}_{2.3}$ の dQ/dV 対 V の曲線を示し、それはサイクリング中物質の何ら形態の変化がないことを表し、図16に示された未ドープの物質 LiNiO_2 がサイクリング中、形態変化が起こるのと対照すれば、両者の間に顕著な差異のあることがわかるであろう。

【0111】実施例13

$\text{Li}_{1.10}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_{2.2}$ の電気化学性能

本発明の物質 $\text{Li}_{1.10}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_{2.2}$ の負極とコーク、あるいはリチウム正極を含む電気化学セルは、上記の手順により構成される、この方式で構成されたテストセルは、下記の数種の異なる実験条件の下でテストされた。

【0112】第1のテストでは、コーク正極を含んだテストセルを3.1から4.4V間で、電流密度 $0.50\text{mA}/\text{cm}^2$ で50サイクルテストした。図17にセルの容量をサイクル数の関数でプロットした。その図面は、本発明の物質を含んだ電気化学セルの寿命の長いことを示している。

【0113】第2のテストでは、リチウム正極を含んだテストセルを3.1から4.6V間で、電流密度 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ で50サイクルテストした。図18にセルの容量をサイクル数の関数としてプロットした。その図面は、本発明の物質を含んだセルは高電圧でサイクルされたとき、極く少ないか、あるいは全然フェージングなしで、最上の電圧耐久性を有することを示す。

【0114】第3のテストでは、リチウム正極を含んだテストセルを3.1から4.4V間で、 $2.0\text{mA}/\text{cm}^2$ で100サイクルテストした。図19にセルの容量をサイクル数の関数としてプロットした。その図面は、本発明の物質を含んだセルは、ウルトラに高い電流密度でサイクルされたときでも、良好なリサイクル性を維持できることを示す。テストセルは15～20分間で完全に充電、あるいは放電できる。それは、大体4CのCレートと同等である。このような高性能は、このような異常に高い電流密度では、一般に高容量と良好のリサイクル性を伴い難い。それ故、本発明による物質の群は、リチウム電池をして、自動車への応用を一層可能ならしめる。

【0115】上記の実施例で通常の化学式 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{MgN}_z\text{O}_{2(1+z)}$ （式I）は、本発明の物質のグループに対して有効であることを確認した。上記の実施例は、なお、本発明者たちの理論上の結論、すなわち、

特定のグループ（式I）の物質内の2価正イオンは、物質の結晶格子の遷移金属内の結晶格子を占有し、かつ化学式、構造、及び電気化学性質において米国特許番号5,591,543の特許の物質と相違することなども確認した。

【0116】化学式 $\text{Li}_1\text{Ni}_{1-x}\text{MgN}_z\text{O}_2$ （式I）を有する、本発明物質の第2グループはまた、米国特許番号5,591,543の特許の物質 $\text{Li}_{1-x}\text{Q}_x\text{Zn}_2\text{O}_2$ （式III）とも異なる。3つの化学式で代表される化学組成も異なる。式Iにおいて、リチウム原子の数はニッケル、“M”遷移金属および“N”周期律表II族の原子数の和は相等しい。式において、リチウム原子の数は、ニッケルと“M”遷移金属の原子数の和に相等しく、“N”周期律表II族の原子数は独立したパラメーターである。式IIIにおいて、リチウム原子の数は、いつでも“Z”遷移金属原子（Zはニッケル、コバルト、マンガンまたは2個あるいはそれ以上の組み合わせ）数より少なく、“Q”周期律表II族A原子の数は、リチウム原子の数に依存する。

【0117】上記物質の電気化学性質に対して、式Iの物質は、通常、最良の性能を示し、式IIの物質はそれに次ぐ。例えば、図20に示すように、本発明の式IとIIの物質（それぞれ○と□で表される組成 $\text{Li}_{1.10}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_{2.2}$ と $\text{Li}_1\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_2$ （ $2.1 \leq p \leq 2.2$ ）を有する）は、米国特許番号5,591,543の特許における、式IIIの物質（組成 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_{2.0}$ を有する）に較べて、その比容量に顕著な向上が認められる。

【0118】式I、IIおよびIIIの物質内で、2価正イオンに占められる位置も異なる。例えば、式Iにおいて、酸素結晶格子の数は、リチウム結晶格子の数の2倍で、かつ、ニッケル+“M”遷移金属+“N”周期律表II族元素の結晶格子の和の2倍である。式IIIにおいて、酸素結晶格子の数は、ニッケル+“M”遷移金属の結晶格子の和の2倍である。式IIIにおけるリチウム結晶格子は、 $(1-x)$ のリチウム+ $X/2$ の“N”周期律表II族原子の結晶格子+ $X/2$ の空格子(empty lattice)で占められる。式IIにおいては、酸素結晶格子の数は、正確に公称化学式(nominal formula)から推定されない。酸素結晶格子の数は、推定すれば、もし $X/2$ の“N”周期律表II族の正イオンがリチウム結晶格子を、 $X/2$ の周期律表II族の正イオンが遷移金属結晶格子をそれぞれ占有すれば、 $2(1+(X/2))$ で、または酸素結晶格子の数は、もし全部の周期律表II族の正イオンが遷移金属結晶格子を占有し、かつ、 X のリチウム空格子を残したら $2(1+X)$ となるであろう。どのケースにしても、少なくとも $X/2$ の“N”周期律表II族の正イオンが式IIの物質内の遷移金属層の結晶格子を占有する。そして、現今の探求により、式IIの物質のサイク

10

20

30

40

50

リング性質は、周期律表II族の正イオンが遷移金属結晶格子に定置する結果と思われる。

【0119】よって、本発明の式IとIIにより限定される物質は通式 $Li_{1-x}Ni_{1-y}M_zN_xO_p$ の単一グループの物質に含まれるものと思われる。

【0120】式中、Mはチタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルトとアルミニウムから選ばれる；Nはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムと亜鉛から選ばれる； $0 \leq x \leq z$ ； $2(1+z/2) \leq p \leq 2(1+z)$ ；Mがコバルトあるいはマンガンのとき、 $0 \leq y \leq 1$ ；Mがチタン、バナジウム、クロムあるいは鉄のとき、 $0 \leq y \leq 0.5$ ；Mがアルミニウムのとき、 $y \leq 0.4$ ；Nがアルミニウムあるいはカルシウムのとき、 $0 \leq z \leq 0.25$ ；Nがストロンチウム、亜鉛あるいはバリウムのとき、 $0 < z \leq 0.1$ 上記の本発明物質と米国特許番号5,591,543の特許のそれらとの比較例は、これにてつきと考えるべきではなく、各種物質の間には、なお、幾多の顕著な差異が存在すると信じられる。

【0121】

【発明の効果】よって、本発明者たちは、すでに制約された適量の周期律表II族元素を成層したR-3m構造を呈するリチウム化した、遷移金属オキサイド内の遷移金属結晶格子に添加して、新しい向上したサイクリング行為と他の有益な電気化学特性を持つ物質を得た。本発明による物質の上記の例は原則上、マグネシウムを2価正イオンのドーパントとし、ニッケルとコバルトを遷移金属とした。何はともあれ、化学計算上の適量のリチウムと遷移金属の添加により、この2価正イオンがR-3m*

）、または $LiNi_{0.75}Co_{0.25}O_2$ （ \blacksquare ）を負極物質として含む電気化学セル

を比容量対サイクル数でプロットした曲線図である。

【図4】ゲル法で合成された $LiNi_{0.75}Co_{0.25}N_{0.05}O_p$ （ $2.03 < p < 2.06$ ）を負極物質として※プロットした曲線図で、その中のNはカルシウム（ \blacksquare ）、ストロンチウム（ \square ）、あるいはバリウム（ \square ）を指す。

【図5】スプレッド乾燥法で合成された粉末状化合物 $LiNi_{0.75}Co_{0.25}Mg_{0.05}O_p$ （ $2.03 < p < 2.06$ ）のX線で回折したパターン図である。

【図6】スプレッド乾燥法で合成された $LiNi_{0.75}Co_{0.25}Mg_{0.05}O_p$ （ $2.03 \leq p \leq 2.06$ ）を負極物質として含む電気化学セルを比容量対サイクル数でプロットした曲線図である。

【図7】固体状態プロセスで合成された粉末状化合物 $LiNi_{0.75}Co_{0.25}Mg_{0.05}O_p$ （ $2.03 \leq p \leq 2.06$ ）のX線で回折したパターン図である。

【図8】固体状態プロセスで合成された $LiNi_{0.75}Co_{0.25}Mg_{0.05}O_p$ （ \blacksquare ）、 $LiNi_{0.75}Co_{0.25}Mg_{0.10}O_p$ （ \square ）あるいは $LiNi_{0.75}Co_{0.25}Mg_{0.20}O_p$ （ \times ）を負極物質として

*内の遷移金属結晶格子を占有し、本発明の範囲はまた、それら2価正イオンの添加を考慮した。マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムとバリウムの互換的性質は特に明瞭である。本発明の物質にそれらを添加する、実質上同等の有利な効果を生ずるものである。遷移金属、原則としてチタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルトとアルミニウムもまたその互換性を推測できる。このような、相溶性の証拠として、例えば、米国特許番号5,264,201の化合物がある。

【0122】本発明に関しては、この方面の技術に通曉したものなら幾多の変更を加え得るべきであろうが、本発明の範囲と精神を逸脱し得るものではない。よって、付記する請求の範囲は、上記の特定の実施例やその他の説明に限定されるものではなく、むしろ、請求項は、本発明のあらゆる特許可能な特徴を総括するべきである。それには、上記の変更で得た特徴も同等であるとみなされるべきである。

【図面の簡単な説明】

本発明の特徴と優れている点は、以下の図面を参照しながら、上記の実施例を読めば一層容易に理解できるであろう。

【図1】菱面体構造を有するリチウム・ニッケル・オキサイド（ $LiNiO_2$ ）層の構造図である。

【図2】ゲル法で生成された粉末状化合物 $LiNi_{0.75}Co_{0.25}Mg_{0.05}O_p$ （ $2.03 \leq p \leq 2.06$ ）のX線で回折したパターン図である。

【図3】ゲル法で合成された $LiNi_{0.75}Co_{0.25}Mg_{0.05}O_p$ （ \square ）

【外1】

を負極物質として含む電気化学セル

※含む電気化学セルを比容量対サイクル数で

【外2】

★ $Co_{0.75}Mg_{0.05}O_p$ （ $2.03 \leq p \leq 2.06$ ）を含む電気化学セルの比容量対サイクル数でプロットした曲線図である。

【図9】図9(a)～(c)は、固体状態プロセスで合成された3種のオキサイド、 $Li_{1.05}Ni_{0.75}Co_{0.25}Mg_{0.05}O_{2.06}$ 、 $Li_{1.05}Ni_{0.75}Co_{0.25}Mg_{0.05}O_{2.10}$ 及び $Li_{1.10}Ni_{0.75}Co_{0.25}Mg_{0.1}O_{2.2}$ の純粋な形態の性質を示すX線で回折したパターン図である。

【図10】固体状態プロセスで各々合成された、 $LiNi_{0.75}Co_{0.25}M$

【外3】

を含む電気化学セルの比容量対サイクル数でプロットした

50

曲線図である。

【図11】 開路電圧対充放電サイクル中における物質 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{2.10}$ と $\text{Li}_{1.10}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_{2.2}$ 内のリチウム含量でプロットした曲線図である。

【図12】 TGAで得た重量ロス対熱処理中に記録された $\text{Li}_{1.10}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.2}$ (実線) と $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$ (点線) の温度をプロットした曲線図である。

【図13】 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{2.05}$ 、 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{2.10}$ および $\text{Li}_{1.10}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.2}$ を負極物質として含む電気化学セルの比容量対サイクル数でプロットした曲線図である。

【図14】 物質 $\text{Li}_{1.15}\text{NiMg}_{0.15}\text{O}_{2.3}$ の容量対サイクル数でプロットした曲線図である。

【図15】 物質 $\text{Li}_{1.15}\text{NiMg}_{0.15}\text{O}_{2.3}$ の dQ/dV 対セル電位 (V) でプロットした曲線図である。

【図16】 従来の物質 LiNiO_2 の dQ/dV 対セル電位 (V) でプロットした曲線図である。

10

* 【図17】 $\text{Li}_{1.10}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_{2.2}$

を負極とし、コークを正極とした電気化学セルの比容量対サイクル数でプロットした曲線図であり、サイクル電圧範囲は3.1から4.4Vまで、50サイクル、電流密度は $0.50\text{mA}/\text{cm}^2$ である。

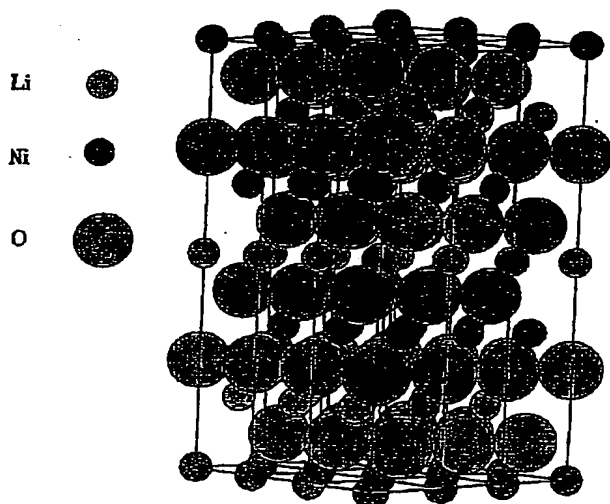
【図18】 $\text{Li}_{1.10}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_{2.2}$ を負極物質とし、リチウムを正極とした電気化学セルを容量対サイクル数でプロットした曲線図であり、サイクル電圧範囲は3.1から4.6Vまで、30サイクル、電流密度は $0.50\text{mA}/\text{cm}^2$ である。

【図19】 $\text{Li}_{1.10}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_{2.2}$ を負極物質とし、リチウムを正極とした電気化学セルを容量対サイクル数でプロットした曲線図であり、サイクル電圧範囲は3.1から4.4Vまで、100サイクル、電流密度は $2.0\text{mA}/\text{cm}^2$ である。

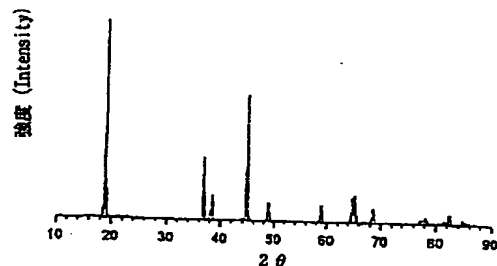
【図20】 負極物質 $\text{Li}_{1.10}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_{2.2}$ 、 $\text{Li}_1\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.10}\text{O}_{2.2}$ ($2.1 \leq p \leq 2.2$)、および $\text{Li}_{0.8}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{2.0}$ を含む電気化学セルを比容量対サイクル数でプロットした曲線図である。

*20

【図1】



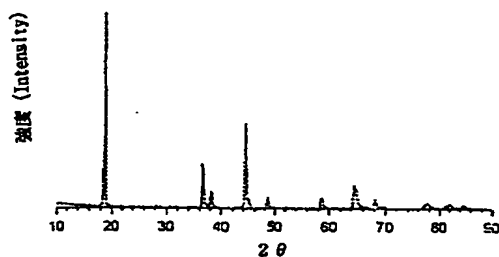
【図2】



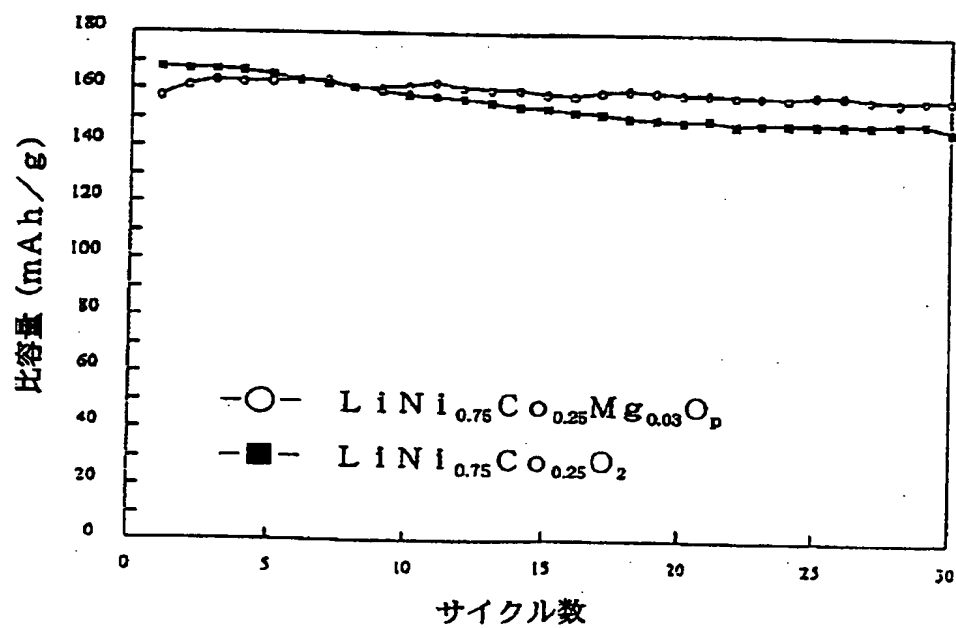
【図5】



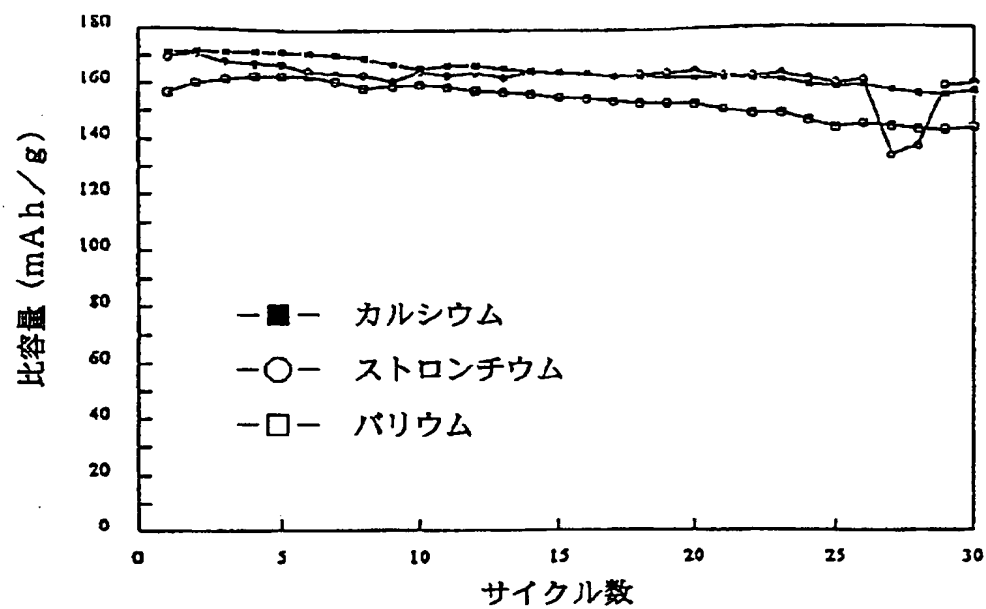
【図7】



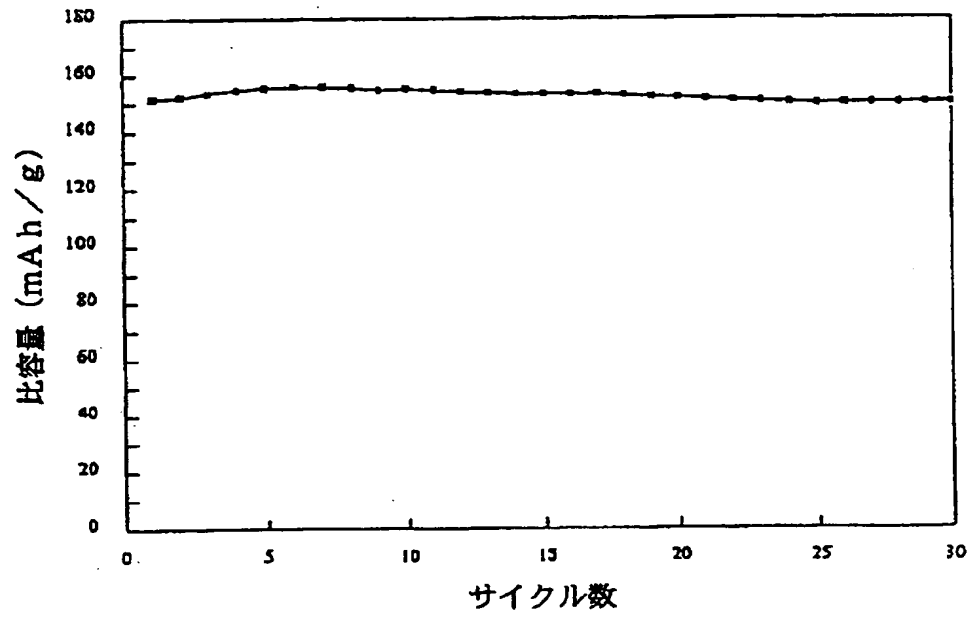
【図3】



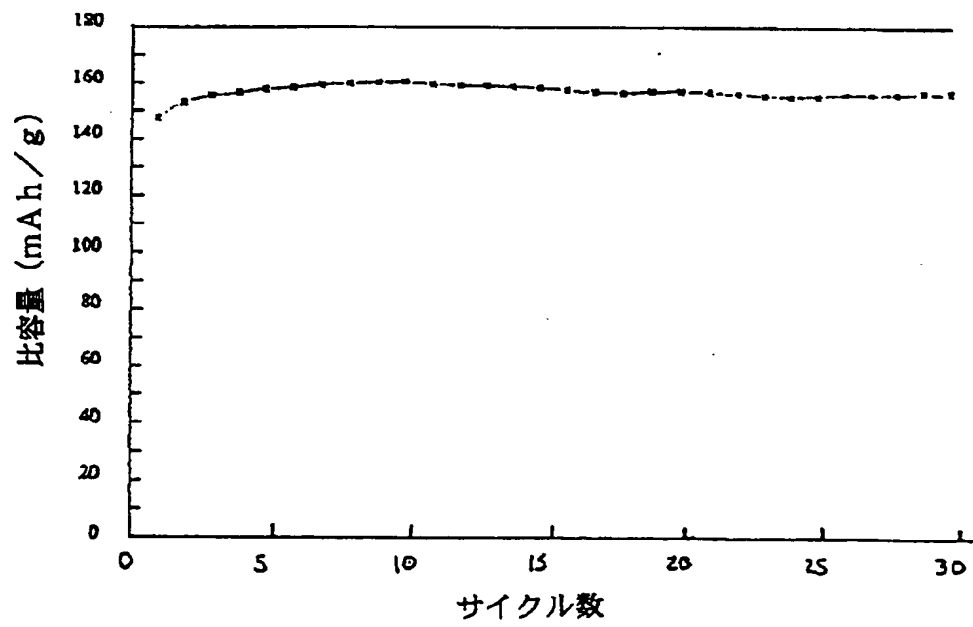
【図4】



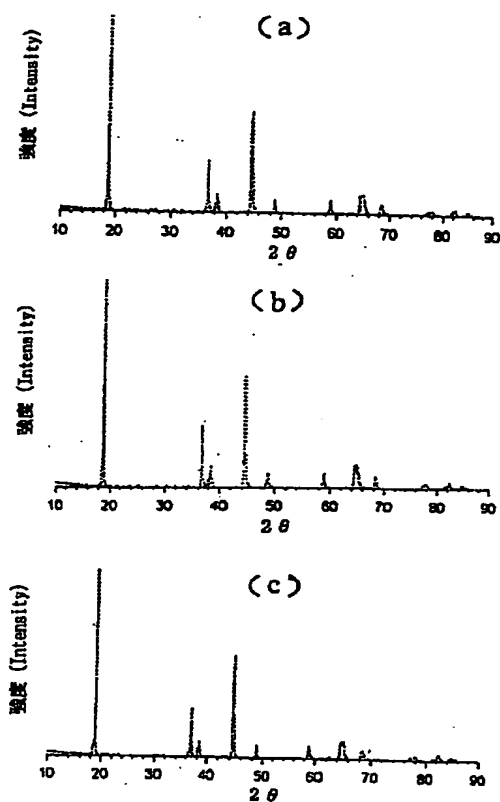
【図6】



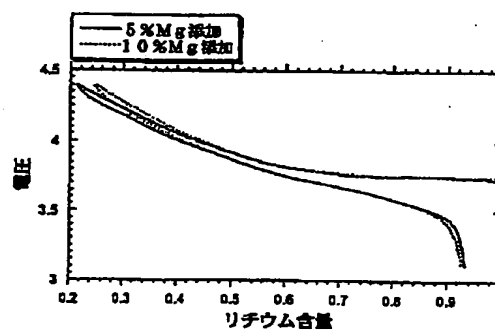
【図8】



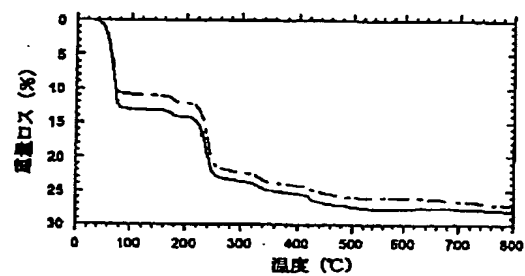
【図9】



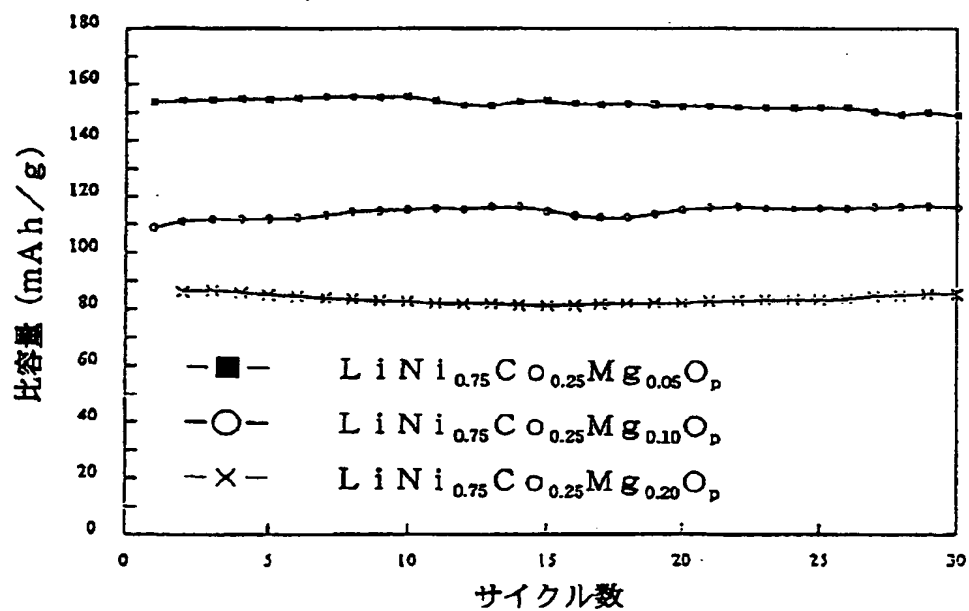
【図11】



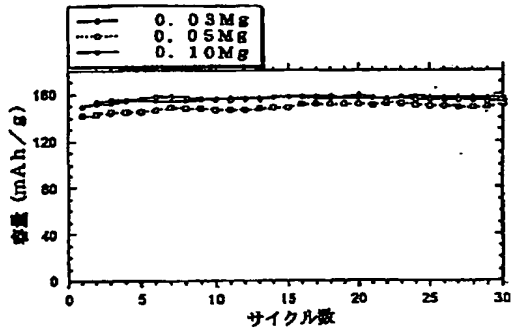
【図12】



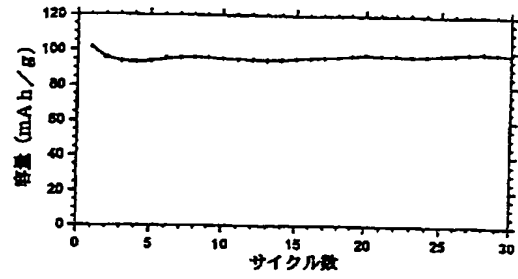
【図10】



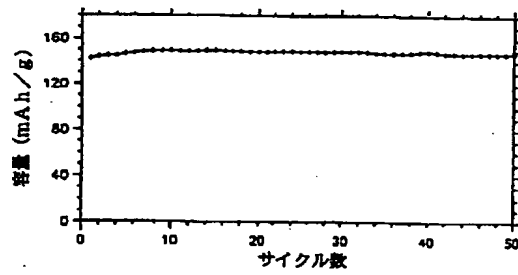
【図13】



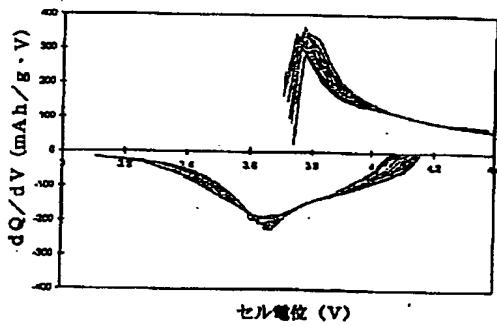
【図14】



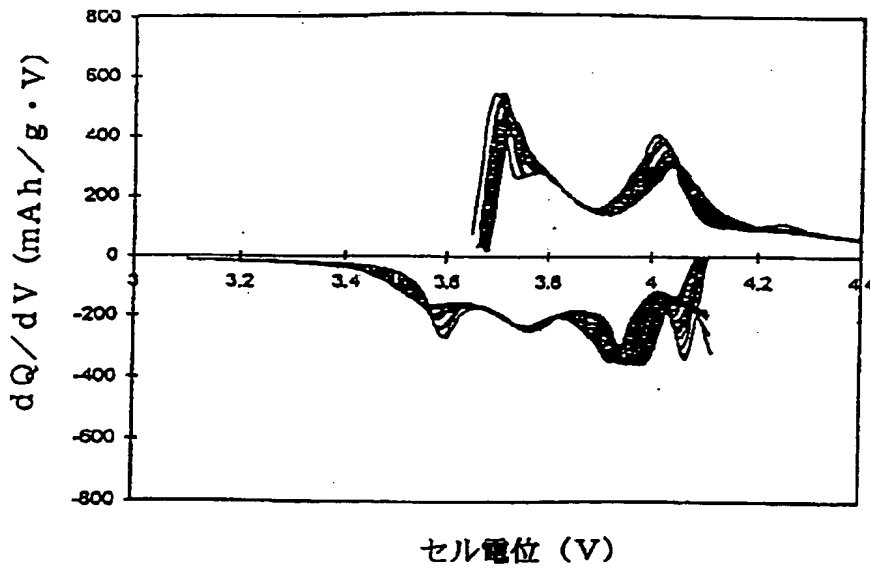
【図17】



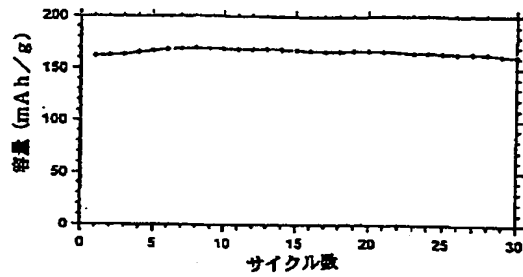
【図15】



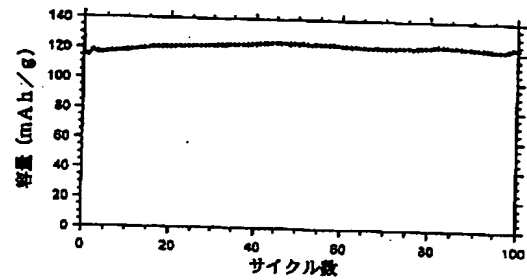
【図16】



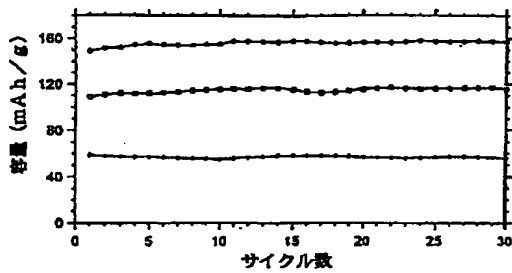
【図18】



【図19】



【図20】



フロントページの続き

(71)出願人 598055828

5000 Forbes Avenue, Pittsburgh, Pennsylvania 15213, U. S. A.

(72)発明者 マンデラム エー. スリラム

アメリカ合衆国, ペンシルバニア州15224, ビッツバーグ, エス. アトランテック # 2, 365

(72)発明者 チュン-チー チャン

アメリカ合衆国, ペンシルバニア州15213, ビッツバーグ, ベイヤードロード5 アプト. 106